DIALOG(R)File 351: Derwent WPI (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0013167148

WPI Acc no: 2003-250147/ XRAM Acc no: C2003-064899

Cosmetic or dermatological composition comprises an aqueous phase containing a water-soluble or -dispersible block copolymer comprising a water-soluble ionic polymer block and a hydrophobic polymer block

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA)

Inventor: L A F; L ALLORET F; L'ALLORET F

Patent Family: 8 patents, 29 countries

Patent Number	Kind	Date	Application Number <th>Kind</th> <th>Date</th> <th>Update</th> <th>Туре</th>	Kind	Date	Update	Туре
EP 1279398	A2	20030129	EP 2002291581	A	20020625	200325	В
FR 2827514	A1	20030124	FR 20019615	Α	20010718	200325	E
US 20030059392	A1	20030327	US 2002197560	Α	20020718	200325	E
JP 2003073222	A	20030312	JP 2002208770	Α	20020717	200328	E
CN 1397265	A	20030219	CN 2002126330	Α	20020717	200337	E
JP 2006008708	A	20060112	JP 2002208770	Α	20020717	200605	E
			JP 2005274713	Α	20050921		_
EP 1279398	B1	20061227	EP 2002291581	A	20020625	200702	E
DE 60217020	E	20070208	DE 60217020	Α	20020625	200723	E
			EP 2002291581	Α	20020625		

Priority Applications (no., kind, date): FR 20019615 A 20010718; EP 2002291581 A 20020625

Patent Details							
Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes		
EP 1279398	A2	FR	31	0			
Regional Designated States,Original	AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR						
JP 2003073222	A	JA	24				
JP 2006008708	Α	JA	33		Division of application	JP 2002208770	
EP 1279398	B1	FR				A COLOR DE C	
Regional Designated States,Original	AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR						
DE 60217020	E	DE			Application	EP 2002291581	
					Based on OPI patent	EP 1279398	

Alerting Abstract EP A2

NOVELTY - Cosmetic or dermatological composition comprises an aqueous phase containing a water-soluble or -dispersible copolymer with an AB diblock structure in which A is a water-soluble ionic polymer block making up at least 60 wt.% of the copolymer and B is a hydrophobic polymer block.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a method for cosmetic treatment of a keratinic material, comprising applying the above composition to the keratinic material.

USE - The composition is useful as a skin, hair, scalp, eyelash, eyebrow, nail or mucosal care product, a make-up product, a sunscreen, a rinse-off or leave-on hair product or a cleansing product or make-up remover.

ADVANTAGE - The copolymer is easy to disperse in water and has reproducible gelling properties. The composition has a stable viscosity and good cosmetic properties.

Technology Focus

POLYMERS - Preferred Copolymer: Block A is a sodium polyacrylate block and block B is a polystyrene block (many other possible combinations of water-soluble, hydrophobic and neutral monomers are listed for both polymer blocks). Preferred Composition: The composition can also include a diblock copolymer of the type A'B in which A' is a neutral water-soluble polymer block (many possible monomer combinations listed). The composition can also include polyethylene glycol as a solvent and an alkyl polyglucoside or polyglycerolated fatty alcohol as foaming agent.

Original Publication Data by Authority

Original Abstracts:

The present patent application relates to a cosmetic and/or dermatological composition comprising at least one aqueous phase including at least one water-soluble or water-dispersible polymer, of diblock structure A-B in which A is an ionic water-soluble polymer block and B is a hydrophobic polymer block, the amount of polymer block A being greater than or equal to 60% of the total weight of the diblock polymer. The invention also relates to the use of the said composition, especially in cosmetics for caring for, cleansing, protecting and/or making up the skin, keratin fibres and/or mucous membranes.

Basic Derwent Week: 200325

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-73222 (P2003-73222A)

(43)公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)

弁理士 志賀 正武 (外7名)

(51) IntCl.		献別記号	FI		7-73-1 (多考)		
A 6 1 K	7/00		A 6 1 K	7/00	J 4C083		
	7/02			7/02	A 4J026		
					Z		
	7/075			7/075			
	7/08			7/08			
		審査讃文	え 有 請求	頭の数52 OL	(全 24 頁) - 最終頁に続く		
(21)出願番号		特願2002-208770(P2002-208770)	(71)出願	391023932			
				ロレアル			
(22)出願日		平成14年7月17日(2002.7.17)		LOREAL	i		
				フランス国バ	り、リュ ロワイヤル 14		
(31)優先権主張番号 0109615		(72)発明報	針 フロランス・	フロランス・ラロレ			
(32)優先日	(32)優先日 平成13年7月18日(2001.7.18)			フランス・75013・パリ・リュ・プサンゴ			
(33)優先権主張国 フランス (FR)			 · 4 5				

(74)代理人 100064908

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジブロックボリマーを含む局所的使用のための組成物 (57)【要約】

【課題】 良好な化粧特性を備えた種々の質感を得ることを可能にし、容易に水中に溶解または分散し、バッチ間のゲル化特性に再現性があり、広範囲のpHに適応し、かつ、粘度が室温またはより高温で経時的に安定であり、適用時に柔軟かつ滑りがよく、貯蔵時に安定な、均質、非流動性、かつ流れにくい製品を提供する。

【解決手段】 ジブロック構造A-B (ここでAはイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量がジブロックポリマーの全重量の60%以上である)の少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーを含む少なくとも一つの水相を含み、ここでAはイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロック Aの量がジブロックポリマーの全重量の60%以上であることを特徴とする、化粧および/または皮膚科学組成物。

【請求項2】 ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーの全重量の70%以上であることを特徴とする、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 イオン性の水溶性ブロックAが、一以上の水溶性モノマー (Ia) またはその塩から得られ、当該モノマー (Ia) が、

- -アクリル酸(メタクリル酸)、
- ースチレンスルホン酸、
- ービニルスルホン酸およびアリルスルホン酸 (メタリルスルホン酸) 、
- ーピニルホスホン酸、
- ーマレイン酸、
- ーイタコン酸、
- ークロトン酸、
- ージメチルジアリルアンモニウムクロリド、
- ーメチルビニルイミダゾリウムクロリド、
- ーエチレン性カルボキシベタインまたはスルホベタイン、
- -以下の式(I):

【化1】

[式中、

-RはH、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ およU- C_3H_7 から選択され;

-Xは、

 $--OR_1$ 型のアルキルオキシド(ここで、 R_1 は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から 6の 炭素原子を含む炭化水素基であり、少なくとも一つのカルボキシラート、スルホン、スルファート、ホスファートおよび/または第四級アンモニウム($-N^+R_2R_3R_4$)基で置換され、前記基 R_2 、 R_3 および R_4 は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から 6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_1+R_2+R_3+R_4$ の炭素原子の合計が 6を越えることはなく;また前記基 R_1 は、任意に、ハロゲン原子;ヒドロキシル;カルボン酸;エーテル;第一級アミン;第二級アミン($-NR_5R_6$)基で置換され、ここで基 R_5 および R_6 は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和

または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_1+R_5+R_6$ の炭素原子の合計が6を越えることはない);または

-基-NH2、-NHR7および-NR7R8(ここで、基R7およびR8は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR7+R8の炭素原子の合計が6を越えることはなく、前記基R7および/またはR8は、少なくとも一つのカルボキシラート、スルホン、スルファート、ホスファートおよび/または第四級アミン $(-N^+R_9R_{10}R_{11})$ 基で置換され、前記基R9、R10およびR11は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR7+R8+R9+R10+R11の炭素原子の合計が6を越えることがなく;また前記基R7および/またはR8は、任意に、ハロゲン原子;またはヒドロキシル;エーテル;カルボン酸;第一級アミン;第二級アミン (-NH)

 R_5) ;または第三級アミン $(-NR_5R_6)$ 基で置換され、ここで基 R_5 および R_6 は上記と同じ意味であるが、ただし $R_7+R_8+R_5+R_6$ の炭素原子の合計が6を越えることはない);から選択され、

-置換基RおよびXは、式 (I) のモノマーが水溶性であるようなものである] の水溶性ビニルモノマー;および

ーこれらのモノマーの混合物から選択されることを特徴 とする、請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 イオン性の水溶性プロックAが、疎水性 モノマー(Ib)、中性の水溶性モノマー(Ic)、お よびこれらの混合物から選択された一以上のモノマーか ら得られることを特徴とする、請求項3記載の組成物。

【請求項5】 疎水性モノマー(Ib)が、

- ースチレンとその誘導体;
- ーピニルアセタート;
- -式CH $_2$ =CHOR $_{1,2}$ のピニルエーテル、ここでR $_{1,2}$ は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 $_{1}$ から $_{6}$ の炭素原子を含む炭化水素基である;
- ーアクリロニトリル;
- ーカプロラクトン:
- -塩化ビニルおよび塩化ビニリデン;
- -不飽和シリコーンモノマー;
- -以下の式 (II):

(化2)

[式中、

 $-R_{13}$ はH、 $-CH_{3}$ 、 $-C_{2}H_{5}$ および $-C_{3}H_{7}$ から選択され:

-X,は、

 $--OR_{14}$ 型のアルキルオキシド(ここで、R $_{14}$ は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基である);または一基 $-NH_2$ 、 $-NHR_{15}$ および $-NR_{15}R_{16}$ (ここで、基 R_{15} および R_{16} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_{15}+R_{16}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない);から選択され

ー置換基R₁₃およびX₁は、式(II)のモノマーが疎 水性であるようなものである]の疎水性ビニルモノマ ー・および

ーこれらのモノマーの混合物から選択されることを特徴 とする、請求項4記載の組成物。

【請求項6】 中性のモノマー(Ic)が、

- ーアクリルアミド (メタクリルアミド)、
- N-ビニルアセトアミドおよびN-メチル-N-ビニルア セトアミド、
- ーN-ビニルホルムアミドおよびN-メチル-N-ビニルホ ルムアミド、
- ーマレイン酸無水物、
- ーピニルアミン、
- -4ないし9の炭素原子を有する環状アルキル基を含む N-ビニルラクタム、
- ーピニルアルコール、
- ー以下の式 (III) :

【化3】

[式中、

 $-R_{17}$ はH、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-C_3H_7$ から選択され;

-Xっは、

 $--OR_{18}$ 型のアルキルオキシド(ここで、R $_{18}$ は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 $_{1}$ から $_{6}$ の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意に、ハロゲン原子;ヒドロキシル;カルボン酸;エーテル;第一級アミン;第二級アミン($_{-NHR_{19}}$);または第三級アミン($_{-NR_{19}}$ R $_{20}$)基で置換され、ここで基R $_{19}$ およびR $_{20}$ は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 $_{1}$ から $_{6}$ の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR $_{18}$ +R $_{19}$ +R $_{20}$ の炭素原子の合計が $_{6}$ を越えることはない);または

 原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_{21}+R_{22}$ の炭素原子の合計が 6 を越えることはなく、前記基 R_{21} および R_{22} は、任意に、ハロゲン原子;カルボン酸;ヒドロキシル;エーテル;第一級アミン;第二級アミン($-NR_{23}$);または第三級アミン($-NR_{23}$ R₂₄)基で置換され、ここで基 R_{23} および R_{24} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から 6 の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_{21}+R_{22}+R_{23}+R_{24}$ の炭素原子の合計が 6 を越えることはない);から選択され、一置換基 R_{17} および X_{2} は、式(III)のモノマーが水溶性であるようなものである]の水溶性ビニルモノマー・および

-これらのモノマーの混合物から選択されることを特徴 とする、請求項4または5記載の組成物。

【請求項7】 イオン性の水溶性プロックAが、イオン性の水溶性ポリマーであることを特徴とする、請求項1 記載の組成物。

【請求項8】 イオン性の水溶性ブロックAがポリエチレンイミンであることを特徴とする、請求項7記載の組成物。

【請求項9】 イオン性の水溶性ブロックAが、無機または有機塩基で、完全または部分的に中和されていることを特徴とする、請求項1ないし8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】 疎水性プロックBが、

- ースチレンとその誘導体、
- ーピニルアセタート、
- -式CH $_2$ =CHOR $_{25}$ のピニルエーテル、ここでR $_{25}$ は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から22の炭素原子を含む炭化水素基である、
- ーアクリロニトリル、
- -塩化ビニルおよび塩化ビニリデン、
- ーカプロラクトン、
- ーアルケン、
- -不飽和シリコーンモノマー、
- ーシリコーン誘導体、
- -以下の式 (IV):

【化4】

$$H_2C = CR_{26}$$
 CO
 X_3
(IV)

[式中、

 $-R_{26}$ はH、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-C_3H_7$ か ら選択され;

- -Xaは、
- $--OR_{27}$ 型のアルキルオキシド(ここで、R $_{27}$ は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から 22の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意

に、ハロゲン原子;カルボキシラート、スルホン、スルファート、ホスファート、ヒドロキシル、カルボン酸、エーテル、第一級アミン、第二級アミン(-NH R_{28})、第三級アミン(-NH R_{28})、第三級アミン(-NR R_{28} R R_{29})または第四級アンモニウム(-N R_{28} R R_{29} R R_{30})基で置換され、ここで基 R_{28} 、 R_{29} および R_{30} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から22の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし R_{27} + R_{28} + R_{29} + R_{30} の炭素原子の合計が22を越えることはない;あるいは R_{27} は好ましくは1から18の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル基である);または

-基-NH₂、-NHR₃₁および-NR₃₁R₃₂(こ こで、基R31およびR32は、互いに独立に、直鎖ま たは分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から22の炭 素原子を含む炭化水素基であるが、ただしRa1+R 32の炭素原子の合計が22を越えることはなく、前記 基R31およびR32は、任意に、ハロゲン原子;ヒド ロキシル、エーテル、カルボキシラート、スルホン、ス ルファート、ホスファート、カルボン酸、第一級アミ ン、第二級アミン (-NHR₂₈) 、第三級アミン (-N R₂₈R₂₉) または第四級アンモニウム (-N+R 28R29R30) 基で置換され、ここで基R28、R 29およびR30は、上記と同じ意味であるが、ただし R₃₁+R₃₂+R₂₈+R₂₉+R₃₀の炭素原子の 合計が22を越えることはない;あるいはR31および R32は、互いに独立に、1から18の炭素原子を含む ペルフルオロアルキル基である);から選択され、

ー置換基 R_{26} および X_{3} は、式 (IV) のモノマーが疎水性であるようなものである] の疎水性ビニルモノマー: および

-これらのモノマーの混合物から選択される一以上の疎水性モノマー (Id) から得られることを特徴とする、 請求項1ないし9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】 疎水性プロックBが、以下のモノマ

- -アクリル酸 (メタクリル酸)、
- -スチレンスルホン酸、
- ビニルスルホン酸およびアリルスルホン酸 (メタリルスルホン酸) 、
- ービニルホスホン酸、
- -マレイン酸無水物、
- ーマレイン酸、
- ーイタコン酸、
- ークロトン酸、
- ージメチルジアリルアンモニウムクロリド、
- ーメチルビニルイミダソリウムクロリド、
- ーアクリルアミド (メタクリルアミド)、
- ーN-ビニルアセトアミドおよびN-メチル-N-ビニルア セトアミド、

ーN-ピニルホルムアミドおよびN-メチル-N-ピニルホ ルムアミド、

-4ないし9の炭素原子を有する環状アルキル基を含む N-ビニルラクタム、

- ビニルアルコール、
- 2-ビニルピリジンおよび4-ビニルピリジン;
- -以下の式 (V) :

【化5】

$$H_2C = CR_{33}$$
 CO (V)

[式中、

 $-R_{33}$ はH、 $-CH_{3}$ 、 $-C_{2}H_{5}$ および $-C_{3}H_{7}$ か ら選択され;

-Xaは、

 $--OR_{34}$ 型のアルキルオキシド (ここで、R $_{34}$ は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 $_{1}$ から $_{6}$ の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意に、 $_{1}$ ハロゲン原子; カルボキシラート、 カルボン酸、 スルホン、 スルファート、 ホスファート、 ヒドロキシル、 エーテル、第一級アミン、第二級アミン $_{1}$ ($_{1}$ -N $_{1}$ R $_{2}$ S R $_{36}$) または第四級アンモニウム $_{1}$ C R $_{35}$ R $_{36}$ R $_{37}$)基で置換され、 ここで基R $_{35}$ R $_{36}$ およびR $_{37}$ は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 $_{1}$ から $_{6}$ の炭素原子を含む炭化水素基であるが、 ただしR $_{34}$ + R $_{35}$ + R $_{36}$ + R $_{37}$ の炭素原子の合計が $_{6}$ を越えることはない); または

-基-NH₂、-NHR₃₈および-NR₃₈R₃₉ (ここで、基R₃₈およびR₃₉は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₃₈+R₃₉の炭素原子の合計が6を越えることはなく、前記基R₃₈および/またはR₃₉は、任意に、ハロゲン原子;カルボキシラート;カルボン酸;スルホン;スルファート;ホスファート;ヒドロキシル;エーテル;第一級アミン;第二級アミン(-NHR₃₅);第三級アミン(-NR₃₅R₃₆)または第四級アンモニウム(-N⁺R₃₅R₃₆R₃₇)基で置換され、ここで基R₃₅、R₃₆およびR₃₇は、上記と同じ意味であるが、ただしR₃₈+R₃₉+R₃₅+R₃₆+R₃₇の炭素原子の合計が6を越えることはない);から選択され、

- 置換基R₃₃およびX₄は、式 (V) のモノマーが水 溶性であるようなものである] の水溶性ビニルモノマ ー、および

-これらのモノマーの混合物またはこれらの塩から選択される、一以上のイオン性または中性の水溶性モノマー (Ie) から得られることを特徴とする、請求項10記載の組成物。

【請求項12】 ジブロックポリマーが、1000g/molから500000g/molの範囲のモル質量を有することを特徴とする、請求項1ないし11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】 ジブロックポリマーが、2000g/molから30000g/molの範囲のモル質量を有することを特徴とする、請求項1ないし12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項14】 イオン性ポリマーブロックAが全体的に水溶性であり、ポリマーブロックBが全体的に疎水性であることを特徴とする、請求項1ないし3、7ないし10、12および13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項15】 ジブロックポリマーが、ブロックAとしてポリアクリル酸ナトリウム、ブロックBとしてポリスチレンを含むことを特徴とする、請求項14記載の組成物。

【請求項16】 ジブロックポリマーの量が、組成物の 全重量に対して0.01から20重量%の範囲であるこ とを特徴とする、請求項1ないし15のいずれか一項に 記載の組成物。

【請求項17】 さらに、少なくとも一つの中性ジブロック水溶性または水分散性ポリマーA'-B(ここで、A'は中性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは請求項10または11に記載の疎水性ポリマーブロックである)を含むことを特徴とする、請求項1ないし16のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項18】 イオン性ジブロックポリマーA-B が、ポリマーA-BおよびA'-Bの全体量に対して1 0重量%より多いことを特徴とする、請求項17記載の 組成物。

【請求項19】 ブロックA'が、以下のモノマー(If):

- ーアクリルアミド (メタクリルアミド)、
- -N-ビニルアセトアミドおよびN-メチル-N-ビニルア セトアミド、
- ーN-ビニルホルムアミドおよびN-メチル-N-ビニルホ ルムアミド、
- -4ないし9の炭素原子を有する環状アルキル基を含む N-ビニルラクタム、
- ーピニルアルコール、
- ーマレイン酸無水物、
- ーピニルアミン、
- -以下の式 (VI) :

【化6】

「式中、

 $-R_{40}$ はH、 $-CH_{3}$ 、 $-C_{2}H_{5}$ および $-C_{3}H_{7}$ か

ら選択され;

-X5は、

 $--OR_{41}$ 型のアルキルオキシド(ここで、R $_{41}$ は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から 6 の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意に、ハロゲン原子;カルボン酸;ヒドロキシル;エーテル;第一級アミン;第二級アミン($-NHR_{42}$);または第三級アミン($-NR_{42}R_{43}$)基で置換され、ここで基R $_{42}$ およびR $_{43}$ は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から 6 の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR $_{41}+R_{42}+R_{43}$ の炭素原子の合計が 6 を越えることはない);または

ー基-NH2、-NHR44および-NR44R45 (ここで、基R44およびR45は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR44+R45の炭素原子の合計が6を越えることはなく、前記基R44およびR45は、任意に、ハロゲン原子;カルボン酸;ヒドロキシル;エーテル;第一級アミン;第二級アミン(-NHR46);または第三級アミン(-NR46R47)基で置換され、ここで基R46およびR47は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR44+R45+R46およびR47の炭素原子の合計が6を越えることはない);から選択され、

-置換基R $_{40}$ およびX $_{5}$ は、式 (VI) のモノマーが水溶性であるようなものである] の水溶性ビニルモノマー、および

- これらのモノマーの混合物から選択される、一以上の 水溶性モノマーから得られることを特徴とする、請求項 17または18記載の組成物。

【請求項20】 中性の水溶性プロックA'が、以下の モノマー:

- ースチレンとその誘導体:
- -ビニルアセタート;
- -式CH $_2$ =CHOR $_{48}$ のピニルエーテル、ここでR $_{48}$ は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 $_{1}$ から $_{6}$ の炭素原子を含む炭化水素基である;
- ーアクリロニトリル;
- ーカプロラクトン;
- -塩化ビニルおよび塩化ビニリデン;
- -不飽和シリコーンモノマー;
- -以下の式 (VII) :

【化7】

[式中、

 $-R_{49}$ はH、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-C_3H_7$ か ら選択され:

-Xeは、

 $--OR_{50}$ 型のアルキルオキシド(ここで、R $_{50}$ は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基である);または一基 $-NH_2$ 、 $-NHR_{51}$ および $-NR_{51}$ R $_{52}$ (ここで、基R $_{51}$ およびR $_{52}$ は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR $_{51}$ +R $_{52}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない);から選択され、

ー置換基R₄₉およびX₆は、式 (VII) のモノマーが 疎水性であるようなものである] の疎水性ビニルモノマ ー・および

ーこれらのモノマーの混合物から選択される一以上の疎 水性モノマー (Ig) から得られることを特徴とする、 請求項19記載の組成物。

【請求項21】 中性のジブロックポリマーが、1000g/molから50000g/molの範囲のモル質量を有することを特徴とする、請求項17ないし20のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項22】 ジブロックポリマーA'-Bの中性の親 水性ブロックA'の量が、ジブロックポリマーの全重量 の50%より多いことを特徴とする、請求項17ないし 21のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項23】 生理学的に許容できる媒体を含むことを特徴とする、請求項1ないし22のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項24】 親水性有機溶媒、親油性有機溶媒、および両親媒性溶媒、並びにこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一つの有機溶媒をさらに含むことを特徴とする、請求項1ないし23のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項25】 有機溶媒が、1ないし8の炭素原子を含むモノアルコール、ポリオール、モノアルキルおよびジアルキルイソソルビド、ポリエチレングリコール、エチレングリコールエーテル、プロビレングリコールエーテル、ポリオールエステル、脂肪酸アルキルエステルおよびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項24記載の組成物。

【請求項26】 有機溶媒が、組成物の全重量の5から50%を占めることを特徴とする、請求項24または25記載の組成物。

【請求項27】 溶液、ゲル、またはエマルションを構成することを特徴とする、請求項1ないし26のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項28】 少なくとも一つの油相を含むことを特

徴とする、請求項1ないし26のいずれか一項に記載の 組成物。

【請求項29】 油相が少なくとも一つの油を含むことを特徴とする、請求項28記載の組成物。

【請求項30】 O/W、W/O、W/O/WまたはO/W/Oエマルションを構成することを特徴とする、請求項1ないし26、28および29のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項31】 ゲル化剤および/または増粘剤;ポリマー;発泡界面活性剤;モイスチャライザー;皮膚軟化剤;親水性または親油性活性剤;フリーラジカル捕捉剤;金属イオン封鎖剤;酸化防止剤;防腐剤;酸性化または塩基性化剤;香料;顔料;フィラー;被膜形成剤;染料;およびこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも一つのアジュバントをさらに含むことを特徴とする、請求項1ないし31のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項32】 活性剤が、タンパク加水分解物;抗炎症剤;ポリオール;糖誘導体;天然抽出物;プロシアニドールオリゴマー;ビタミン;尿素;カフェイン;脱色剤;サリチル酸とその誘導体;α-ヒドロキシ酸;レチノイド;サンスクリーン剤;ヒドロコルチゾン;メラトニン;藻類、菌類、植物、酵母または細菌の抽出物;酵素;DHEAとその誘導体および代謝物;抗菌活性剤;つや消し剤;テンショニング剤;およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項31記載の組成物

【請求項33】 活性剤が、ビタミンA、ビタミンC、ビタミンE、ビタミンB5、ビタミンB3、これらの誘導体、およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項32記載の組成物。

【請求項34】 活性剤が、トリクロサン、トリクロカルバン、サリチル酸とその誘導体、およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項32または33記載の組成物。

【請求項35】 活性剤が、有機スクリーニング剤および物理的日焼け止めスクリーニング剤、並びにこれらの混合物から選択されるサンスクリーン剤であることを特徴とする、請求項32ないし34のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項36】 有機スクリーニング剤が、パラ-アミノ安息香酸誘導体;サリチル酸誘導体;ジベンゾイルメタン誘導体;桂皮酸誘導体;β,β'-ジフェニルアクリラート誘導体;ベンゾフェノン誘導体;ベンジリデンショウノウ誘導体;フェニルベンズイミダゾール誘導体;トリアジン誘導体;フェニルベンゾトリアゾール誘導体;アントラニル誘導体;イミダゾリン誘導体;ベンザルマロナート誘導体;およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項35記載の組成物。

【請求項37】 物理的日焼け止めスクリーニング剤

が、酸化チタンおよび酸化亜鉛、並びにこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項35記載の組成物。

【請求項38】 発泡界面活性剤が、非イオン性、アニオン性、両性および双性イオン性界面活性剤、並びにこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項31記載の組成物。

【請求項39】 発泡界面活性剤が、アルキルポリグルコシド;マルトースエステル;ポリグリセロール化脂肪アルコール;グルカミン誘導体;カルボキシラート;アミノ酸誘導体;アルキルスルファート;アルキルエーテルスルファート;スルホナート;イセチオナートおよびアシルイセチオナート;タウラート;スルホスクシナート;アルキルスルホアセタート;ホスファートおよびアルキルホスファート;ポリペプチド;アルキルポリグルコシドのアニオン性誘導体;脂肪酸石けん;ベタイン;N-アルキルアミドベタイン;グリシン誘導体;スルタイン;アルキルポリアミノカルボキシラート;アルキルアンホアセタート;およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項38記載の組成物。

【請求項40】 水相に分散された油相を含む水中油型エマルションの形態の化粧および/または皮膚科学組成物であって、組成物の全重量に対して0から約1重量%の乳化界面活性剤を含み、かつ、請求項1ないし26および28ないし39のいずれか一項に記載の組成物に係るものであることを特徴とする組成物。

【請求項41】 ケラチン物質のケア、トリートメント、保護、洗浄、メイクアップ除去および/またはメイクアップ製品を構成することを特徴とする、請求項1ないし40のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項42】 ケラチン物質が皮膚であることを特徴とする、請求項41記載の組成物。

【請求項43】 皮膚、髪、頭皮、睫毛、眉毛、爪または粘膜のケア製品としての、請求項1ないし40のいずれか一項に記載の化粧品組成物の美容的使用。

【請求項44】 メイクアップ製品としての、請求項1ないし40のいずれか一項に記載の化粧品組成物の美容的使用

【請求項45】 抗日光製品としての、請求項1ないし40のいずれか一項に記載の化粧品組成物の美容的使用。

【請求項46】 リンスアウトまたはリーブイン製品としての、請求項1ないし40のいずれか一項に記載の化粧品組成物の美容的使用。

【請求項47】 皮膚および/または目からメイクアップを除去および/または洗浄するための製品としての、請求項1ないし40のいずれか一項に記載の化粧品組成物の美容的使用。

【請求項48】 請求項1ないし40のいずれか一項に 記載の化粧品組成物をケラチン物質に適用することを特 徴とする、ケラチン物質を処理するための美容処理方 法.

【請求項49】 ケラチン物質が皮膚であることを特徴とする、請求項48記載の方法。

【請求項50】 ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーの使用であって、前記Aがイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bが疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーA-Bの全重量の60%以上であるポリマーの、少なくとも一つの水相を含む化粧および/または皮膚科学組成物をゲル化するための使用。

【請求項51】 イオン性ポリマーブロックAが全体的に親水性であり、ポリマーブロックBが全体的に疎水性であることを特徴とする、請求項50記載の使用。

【請求項52】 組成物が、さらに、水溶性または水分散性ジブロックポリマーA'-B(ここで、A'は中性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックである)を含むことを特徴とする、請求項50または51記載の使用。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも一つのジブロックポリマーを含む少なくとも一つの水相を含む化粧および/または皮膚科学的組成物、および、その化粧または皮膚科学における使用、特に、ケラチン物質(皮膚、粘膜、またはケラチン繊維、例えば髪および睫毛)をケア、洗浄、保護および/またはメイクアップするための使用に関する。

[0002]

【従来の技術】化粧品組成物、特に、ヒトの皮膚または 髪をケアまたは洗浄するための化粧品組成物は、通常、一以上の増粘剤またはゲル化剤を用いてゲル化、すなわち増粘された水相を含む。これらは、例えば、油相を含有しない水溶液であるローション、または、水性連続相中に分散された脂肪相または油相を含む直接的な水中油型 (O/W) エマルション、もしくは油性連続相中に分散された水相を含む油中水型 (W/O) の逆転したエマルションであってもよいエマルションとすることができる。ここで、用語 "エマルション"とは、乳化界面活性剤の不在下で得られたプ散物と、乳化界面活性剤の存在下で得られたエマルションの両方を意味する。

【0003】水中油型エマルションは、連続外部相に水が存在することにより、油中水型エマルション系よりも、皮膚に適用した際に、より柔らかく、より脂っぽくなく、よりフレッシュかつ軽い感触を与えることから、化粧品分野で最も多く求められているエマルションである。

【0004】 水相をゲル化するために用いられる化合物の性質、および組成物中におけるそれらの含量は、所望

のタイプの質感に応じて選択され、流動的なローション から、乳液またはクリームを構成しうる多少濃厚なエマ ルションまでの範囲とすることができる。化粧品に用い られる主な増粘剤またはゲル化剤は、以下の化合物から 選択される:

ー天然ポリマー、例えばキサンタンガムおよびグアーガム、またはセルロース誘導体、デンプンおよびアルギナート。これらの化合物は、増粘剤またはゲル化剤として単独で用いるのに十分良好な化粧特性を与えない。さらに、その天然源は、ゲル化能が不定であることにより、原料バッチ間での再現性の問題を引き起こしうる。

ー架橋重合ゲル化剤、例えばGoodrich社から市販されて いるカルボポール(Carbopols)、あるいは、架橋しかつ 少なくとも部分的に中和された2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ポリマー、例えば、Clariant 社からHostacerinAMPSの商品名で市販されている製品。 しかしながら、これらの架橋したゲル化剤は、水相また は油相に分散させるための特定のプロトコールが、再現 性のあるレベルの粘度を得るために行われることを必要 とする。種々のゲル化剤が、これらの分散の問題を制限 するために提案されている。例えば、ETDカルボポー ル (特定の "分散容易性(easy to disperse)" カルボポ ール)、あるいは、ある油または油の混合物に分散され た架橋したゲル化剤、例えば、SEPPIC社からSepigel305 の商品名で市販されているポリアクリルアミドである。 しかしながら、水中にETDカルボポールを分散させる には、そのポリマーを膨潤させるための特別なプロトコ ールが行われる必要があり、一方、油中分散物として提 供されるゲル化剤は、組成物に油相と界面活性剤を導入 する必要がある。

【0005】さらに、上記ゲル化剤は、エマルションの連続相中に、分散された相の顆粒を安定化させることができる両親媒特性を有しない。かくして、安定なエマルションを得るために乳化界面活性剤を導入するか、または少量の油(一般に10%未満)だけを導入し、かつ高度にゲル化した質感を設計する必要がある。しかしながら、皮膚、目および頭皮に関する無害性を改善するために、エマルションにおける乳化界面活性剤の量を低減する方向で努力が続けられている。さらに、製剤における最大の可能な自由度を有すること、すなわち、添加された油の量および組成物の最終的な粘度(より大きいまたはより小さい程度のゲル化)に関わらず安定な組成物を得ること、が求められている。

【0006】架橋した両親媒性ゲル化剤、例えば、Good rich社からPemulenの商品名で市販されている製品が存在し、これらは、大量の油画分を添加可能にするが、ゲル化および化粧特性が大きくなく、かつ/または良好でないことから、一般的に他の親水性ゲル化剤の存在下で使用される。

【0007】かくして、依然として、広範囲の質感を得

るために水相をゲル化し、水中に分散し易く、増粘/ゲル化力に再現性があり、好ましくはさらにゲル化特性と 乳化特性の両方を備えた、良好な化粧特性を備えた化合物が必要とされている。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本願出願人は、本発明の目的を達成できる新規ファミリーのブロックポリマーを予期することなく見出した。これらのブロックポリマーは、ジブロック構造A-Bの水溶性または水分散性ポリマーであって、ここでAはイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、ここでイオン性ポリマーブロックAは、ポリマーの全重量に対して60重量%以上、好ましくは70重量%以上である。これらのポリマーは、15%未満の重量濃度で、水相-ゲル化特性を有する。これらのポリマーは、良好な化粧特性を備えた広範囲の質感を得ることを可能にする。これらのポリマーは、容易に水中に溶解または分散し、得られたゲル化特性は、あるバッチと別のバッチとの間で再現性がある。

【0009】これらのポリマーは、そのpHを広範囲に変化させることができ、その一方で、その粘度が室温またはより高温で経時的に安定のままである、水相を含む化粧または皮膚科学的組成物を調製することも可能にする。また、これらは、適用時に柔軟かつ滑りがよく、貯蔵時に安定な、均質の、非流動性の、流れにくい製品を調製することを可能にする。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明は、ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーであって、ここでAはイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量がジブロックポリマーの全重量の60%以上であるポリマーを含む少なくとも一つの水相を含むことを特徴とする、化粧および/または皮膚科学組成物に関する。

【0011】少なくとも60%の比率のポリマーブロックAが、ポリマーの良好なゲル化特性を得ることを可能にする

【0012】さらに、本発明のある好ましい実施態様によれば、ゲル化剤として本発明に従って用いられるジブロックポリマーは、全体として親水性、すなわち全体として水溶性である、すなわち疎水性モノマーを完全に含まない、イオン性の水溶性ポリマーブロックAと、全体として疎水性の、すなわち親水性モノマーを完全に含まない疎水性ポリマーブロックBとを含む。

【0013】好ましいジブロックポリマーは、全体として水溶性のイオン性ポリマーブロックAと全体として疎水性のポリマーブロックBとを含み、合成が容易であり、かつ、より低濃度で他と同等に良好なゲル化を与えるという利点を有する。

【0014】かくして、本発明に係る組成物は、好ましくは、ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーであって、ここでAは全体的に水溶性のイオン性ポリマーブロックであり、Bは全体的に疎水性のポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーの全重量の60%以上であるポリマーを含む少なくとも一つの水相を含む。

【0015】本発明に従って用いられるジブロックポリマー、および特に、全体的に水溶性のイオン性ポリマーブロックAと全体的に疎水性のポリマーブロックBとを含む好ましいポリマーは、局所的適用のための組成物、特に化粧または皮膚科学的組成物の、水相の満足できるゲル化を得ることを可能にする。

【0016】また、本発明の主題は、少なくとも一つの水相を含む化粧および/または皮膚科学組成物をゲル化するための、ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーの使用であって、ここでAはイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーの全重量の60%以上である。

【0017】好ましくは、本発明の主題は、少なくとも一つの水相を含む化粧または皮膚科学組成物をゲル化するための、ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーの使用であって、ここでAは全体的に水溶性のイオン性ポリマーブロックであり、Bは全体的に疎水性のポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーの全重量の60%以上である。

【0018】上述したように、本発明に従って用いられるジブロックポリマーは、水相の良好なゲル化を得ることを可能にする。さらに、このゲル化力は、界面活性剤の存在下で、それらが非イオン性であろうとイオン性(アニオン性またはカチオン性)であろうと、そして、それらが乳化界面活性であろうと洗浄性界面活性剤(または起泡性界面活性剤)であろうと、殆ど変化しないという利点を有する。界面活性剤の量が高い(1%より大きい)場合には、ゲル化力は維持されるが、低下するかもしれない。

【0019】さらに、本願出願人は、予期することなく、ジブロック構造A-Bの本発明に係るポリマーであって、ここでAは全体的に水溶性のイオン性のポリマーブロックであり、Bは全体的に疎水性のポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーの全重量の60%以上であるポリマーが、乳化特性を有し、かつ、乳化界面活性剤を含まないエマルションまたは少量の乳化界面活性剤(組成物の全重量に対して0から約1重量%、好ましくは0.5重量%未満)を含むエマルションを調製するために使用できるこ

とを見出した。

【0020】かくして、本発明の別の主題は、水中油型エマルションの形態の化粧および/または皮膚科学組成物であって、0から約1重量%の乳化界面活性剤を含み、かつ、上記組成物に係ること、すなわち、その水相が、ジブロック構造A-Bの水溶性または水分散性ポリマーであって、ここでAはイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量が、ジブロックポリマーの全重量の60%以上であるポリマーを含むこと、を特徴とする組成物である。かくして得られたエマルションは、乳化界面活性剤を含まないエマルションと考えられる。

【0021】またさらに、本願出願人は、予期せぬことに、ジブロック構造A-Bの水溶性または水分散性ポリマーであって、ここでAがイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bが疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量がジブロックポリマーの全重量の60%以上であるポリマーを、水溶性または水分散性の中性ジブロックポリマーA'-B(ここで、A'は中性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性のポリマーブロックであり、Bは疎水性のポリマーブロックである)と共に用いた場合に、相乗的ゲル化が起こることも見出した。

【0022】かくして、本発明の主題は、化粧および/または皮膚科学的組成物であって、ジブロック構造A-Bの少なくとも一つの水溶性または水分散性ポリマーであって、ここでAがイオン性の水溶性ポリマーブロックであり、Bが疎水性ポリマーブロックであり、かつ、ポリマーブロックAの量がジブロックポリマーの全重量の60%以上であるポリマーと、少なくとも一つの水溶性または水分散性の中性ジブロックポリマーA'-B(ここで、A'は中性の水溶性ポリマーブロックであり、Bは疎水性のポリマーブロックである)とを含む少なくとも一つの水相を含むことを特徴とする組成物である。

【0023】本件特許出願では、表現"水溶性または水分散性"とは、25℃で、1%の重量濃度で水相に導入した場合に、肉眼で見て均質かつ透明な溶液、すなわち、500nmの波長で、1cmの厚みのサンプルを通して、少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%の最大光透過率を有する溶液の製造を可能にするポリマーを意味する。

【0024】本件特許出願では、表現"ポリマーブロック"とは、そのモル質量が、400g/molより高い、好ましくは800g/molより高いポリマー(ホモポリマーまたはコポリマー)を意味する。

【0025】本件特許出願では、表現"疎水性ブロック"とは、25℃で、1%の重量濃度で炭化水素溶媒に導入した場合に、肉眼で見て均質かつ透明な溶液、すなわち、500nmの波長で、1cmの厚みのサンプルを通して、少なくとも70%、好ましくは少なくとも80

%の最大光透過率を有する溶液の製造を可能にするポリマー(ホモポリマーまたはコポリマー)を意味する。ここで用いられる炭化水素溶媒は、25℃で測定して、50未満の誘電率を有する;この溶媒は、特に、アルカン、例えばシクロヘキサン(誘電率:2.02);芳香族溶媒、例えばエチルベンゼン(誘電率:2.4);ケトン、例えばシクロヘキサノン(誘電率:18.3);エーテル、例えばジエチルエーテル(誘電率:4.

4);アルコール、例えばシクロヘキサノール(誘電率:15.0);クロロヒドロカーボン溶媒、例えばジクロロメタン(誘電率:9.08);アミド、例えばジメチルホルムアミド;およびエステル、例えばエチルアセタート(誘電率:6.02)から選択できる。

【0026】本発明の組成物は局所的適用を意図していることから、生理学的に許容できる媒体、すなわち全てのケラチン物質、例えば皮膚、爪、粘膜、および髪、または他のあらゆる領域の身体の皮膚と適合する媒体を含む。

【0027】本発明の組成物で用いられる、ジブロック 構造A-Bの水溶性または水分散性ポリマーでは、イオ ン性水溶性ブロックAは、一以上の水溶性モノマー(I a)またはその塩、例えば、

- -アクリル酸(メタクリル酸)、
- ースチレンスルホン酸、
- ービニルスルホン酸およびアリルスルホン酸 (メタリル スルホン酸) 、
- ビニルホスホン酸、
- ーマレイン酸、
- ーイタコン酸、
- ークロトン酸、
- ーメチルジアリルアンモニウムクロリド、
- ージメチルビニルイミダブリウムクロリド、
- 例えば、アミン基を含むエチレン性不飽和モノマーを、化学変化を起こしやすいハロゲンを含有するカルボン酸のナトリウム塩、例えばクロロ酢酸ナトリウム、または環状スルホン、例えばプロパンスルホン、を用いて第四級化することにより得られる、エチレン性カルボキシベタインまたはスルホベタイン、
- -以下の式(I):

【化8】

[式中、

-RはH、-CH₃、-C₂H₅および-C₃H₇から選択され;

-Xは、

--OR₁型のアルキルオキシド(ここで、R₁は、直 鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の 炭素原子を含む炭化水素基であり、少なくとも一つのカ ルポキシラート (CO2⁻) および/またはスルホン (-SO₃ -) および/またはスルファート (-S O₄ -) および/またはホスファート (-PO 4 H 2 一) および/または第四級アンモニウム (-N+ R₂R₃R₄)基で置換され、前記基R₂、R₃および R4は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和ま たは不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基で あるが、ただし $R_1 + R_2 + R_3 + R_4$ の炭素原子の合 計が6を越えることはない。さらに、前記基尺1は、任 意に、ハロゲン原子(ヨウ素、臭素、塩素またはフッ 素);ヒドロキシル (-OH);カルボン酸 (-COO H);エーテル(-O-);第一級アミン(-NH₂); 第二級アミン(-NHR₅);第三級アミン(-NR₅R $_{6}$) 基で置換され、ここで基 R_{5} および R_{6} は、互いに 独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_1 + R_5 + R_6$ の炭素原子の合計が 6 を越えることは ない) 、 {挙げることのできるエステル基を含むビニル モノマー (X=OR,) の例は、第四級化ジメチルアミ ノエチルメタクリラートである (DMAEMA) }、ま

-基-NH₂、-NHR₇および-NR₇R₈(ここで、 基R₇およびR₈は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖 状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む 炭化水素基であるが、ただしR₇+R₈の炭素原子の合 計が6を越えることはなく、前記基Rヮおよび/または Rgは、少なくとも一つのカルポキシラート(CO O⁻) および/またはスルホン (-SO₃⁻) および/ またはスルファート (-SO₄ ⁻) および/またはホス ファート (-PO₄H₂⁻) および/または第四級アミ ン (-N⁺R₉R₁₀R₁₁) 基で置換され、前記基R 9、 R 10 および R 11 は、互いに独立に、直鎖または 分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子 を含む炭化水素基であるが、ただしR7+R8+R9+ R₁₀+R₁₁の炭素原子の合計が6を越えることがな い。さらに、前記基Rっおよび/またはRaは、任意 に、ハロゲン原子(ヨウ素、臭素、塩素またはフッ 素) ; ヒドロキシル (-OH) ; カルボン酸 (-COO H);エーテル(-O-);第一級アミン(-NH₂); 第二級アミン($-NHR_5$);第三級アミン($-NR_5R$ $_{6}$) 基で置換され、ここで基 R_{5} および R_{6} は上記と同 じ意味であるが、ただしR₇+R₈+R₅+R₆の炭素 原子の合計が6を越えることはない); (挙げることが できるアミド基を含むビニルモノマーの例は、2-アク リルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS) およびアクリル (またはメタクリル) アミドプロピルト リメチルアンモニウムクロリド (APTACおよびMA PTAC) である} から選択され、

7)

- これらのモノマー (Ia) の混合物から得られる。

【0028】上記のそして常に存在する水溶性モノマー (Ia)に加えて、本発明のポリマーのイオン性の水溶性プロックAは、疎水性モノマー (Ib)、中性の水溶性モノマー (Ic) およびこれらの混合物から選択される一以上のモノマーから任意に得ることができる。任意に存在する疎水性モノマーは、ブロックAが水溶性であるのに十分低い量とすべきである。

【0029】イオン性の水溶性ブロックAに用いることができる疎水性モノマー (Ib)の例としては、以下のもの:

- ースチレンとその誘導体、例えば4-プチルスチレン、α-メチルスチレンおよびビニルトルエン;
 - -式CH $_2$ =CH-OCOCH $_3$ のビニルアセタート; -式CH $_2$ =CHOR $_{1,2}$ のビニルエーテル、ここでR $_{1,2}$ は、直鎖または分枝鎖状の、1から6の炭素原子を含む飽和または不飽和の炭化水素基である;
 - ーアクリロニトリル;
 - ーカプロラクトン;
 - -塩化ビニルおよび塩化ビニリデン;
 - 一不飽和シリコーンモノマー、例えばメタクリルオキシ プロピルトリス (トリメチルシロキシ) シランおよびシ リコーンメタクリルアミド;
 - -以下の式 (II) :

【化9】

[式中、

ーR₁₃はH、-CH₃、-C₂H₅および-C₃H₇か ら選択され;

 $-X_1$ tt

--OR₁₄型のアルキルオキシド、ここで、R₁₄は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基である。挙げることのできるエステル基を含むビニルモノマーは、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、n-ブチルアクリラート(メタクリラート)、tert-ブチルアクリラート(メタクリラート)、シクロヘキシルアクリラート、イソボルニルアクリラート、および2-エチルヘキシルアクリラートである。または、

-基-NH $_2$ 、-NHR $_{15}$ および-NR $_{15}$ R $_{16}$ であって、ここで、基R $_{15}$ およびR $_{16}$ は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR $_{15}+$ R $_{16}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない。から選択され、

ー置換基 R_{13} および X_1 は、式(II) のモノマーが疎

水性であるようなものである] の疎水性ビニルモノマ ー: および

- -これらのモノマーの混合物を挙げることができる。 【0030】挙げることができる中性の水溶性モノマー (Ic)の例は、
- ーアクリルアミド (メタクリルアミド)、
- ーN-ビニルアセトアミドおよびN-メチル-N-ビニルア セトアミド、
- -N-ビニルホルムアミドおよびN-メチル-N-ビニルホ ルムアミド、
- ーマレイン酸無水物、
- ーピニルアミン、
- 4 ないし9の炭素原子を有する環状アルキル基を含む N-ビニルラクタム、例えばN-ビニルピロリドン、N-ブチロラクタムおよびN-ビニルカプロラクタム、
- -式CH2=CHOHのピニルアルコール、
- -以下の式 (III) :

【化10】

「式中、

 $-R_{17}$ はH、 $-CH_{3}$ 、 $-C_{2}H_{5}$ および $-C_{3}H_{7}$ から選択され;

-Xっは、

--OR₁₈型のアルキルオキシドであって、ここで、 R18は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和 の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意 に、ハロゲン原子(ヨウ素、臭素、塩素またはフッ 素);カルボン酸 (-COOH);ヒドロキシル (-O H);エーテル(-O-);第一級アミン(-NH₂); 第二級アミン(-NHRig);または第三級アミン(-NR₁₉R₂₀)基で置換され、ここで基R₁₉および R20は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和 または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基 であるが、ただし $R_{18} + R_{19} + R_{20}$ の炭素原子の 合計が6を越えることはない。挙げることができる、X 2が基-OR18である式 (III) のモノマーの例は、グ リシジルアクリラート (メタクリラート)、ヒドロキシ エチルメタクリラートおよびエチレングリコールアクリ ラート (メタクリラート) 、ジエチレングリコールアク リラート (メタクリラート) 、およびポリアルキレング リコールアクリラート (メタクリラート) を含む。また

-基-NH $_2$ 、-NHR $_2$ 1 および-NR $_2$ 1 R $_2$ 2 であって、ここで、基R $_2$ 1 およびR $_2$ 2 は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR $_2$ 1 + R $_2$ 2 の炭素原子の合計が6を越えることはな

く、前記基R $_{21}$ およびR $_{22}$ は、任意に、ハロゲン原子(ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素); ヒドロキシル($^{-}$ OH); カルボン酸($^{-}$ CO $_{2}$ H); エーテル($^{-}$ O); 第一級アミン($^{-}$ NH $_{2}$); 第二級アミン($^{-}$ NH $_{23}$); または第三級アミン($^{-}$ NR $_{23}$ R $_{24}$)基で置換され、ここで基R $_{23}$ およびR $_{24}$ は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR $_{21}$ +R $_{22}$ +R $_{23}$ +R $_{24}$ 0炭素原子の合計が6を越えることはない。挙げることができるこのタイプのモノマーの例は、ジメチルアミノエチルメタクリルアミドおよびN, N $^{-}$ ジメチルアクリルアミドを含む。から選択され、

-置換基 R_{17} および X_2 は、式 (III) のモノマーが 水溶性であるようなものである] の水溶性ビニルモノマー、および

- これらのモノマーの混合物を含む。

【0031】上記水溶性モノマーに加えて、イオン性の水溶性プロックAは、イオン性の水溶性ポリマー、例えばポリエチレンイミンであってもよい。

【0032】イオン性の水溶性ブロックAは、全体的または部分的に中和される。表現"部分的に中和"とは、少なくとも20mol%の中和を意味する。イオン性の水溶性ブロックAは、無機または有機塩基で中和されてもよい。この塩基は、例えば、ナトリウム、アンモニウム、リチウム、カルシウムまたはマグネシウム塩、1から15の炭素原子を有する1ないし4のアルキル基で置換されたアンモニウム塩、または、有機塩基、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノエチルプロパンジオールまたはNーメチルグルカミン、および塩基性アミノ酸、例えばアルギニンおよびリシン、並びにこれらの混合物から選択することができる。

【0033】疎水性プロックBは、一以上の疎水性モノマー(Id)、例えば、

ースチレンとその誘導体、例えば4-ブチルスチレン、 α-メチルスチレンおよびピニルトルエン;

-式CH $_2$ =CH-OCOCH $_3$ のビニルアセタート; -式CH $_2$ =CHOR $_2$ $_5$ のビニルエーテル、ここでR $_2$ $_5$ は、直鎖または分枝鎖状の、1から22の炭素原子を含む飽和または不飽和の炭化水素基である;

ーアクリロニトリル;

-塩化ビニルおよび塩化ビニリデン;

ーカプロラクトン;

ーアルケン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレンお よびブタジエン、

一不飽和シリコーンモノマー、例えばメタクリルオキシ プロピルトリス (トリメチルシロキシ) シランおよびシ リコーンメタクリルアミド、および重合後にシリコーン ポリマー、例えばポリジメチルシロキサンを導くシリコ ーン誘導体:

-以下の式 (IV) :

【化11】

$$H_2C = CR_{26}$$
 (IV)

[式中

 $-R_{26}$ はH、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-C_3H_7$ から選択され;

-Xaは、

--OR27型のアルキルオキシド (ここで、R 27は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 1から22の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意 に、ハロゲン原子(ヨウ素、臭素、塩素またはフッ 素);カルポキシラート(-CO₂^一)、スルホン(-S O₃ -)、スルファート (-SO₄ -)、ホスファート (-PO₄H₂⁻)、ヒドロキシル (-OH)、カルボン 酸 (-COOH)、エーテル (-O-)、第一級アミン (-NH₂)、第二級アミン (-NHR₂₈)、第三級アミ ン(-NR₂₈R₂₉)または第四級アンモニウム(-N ⁺R₂₈R₂₉R₃₀) 基で置換され、ここで基 R_{28} 、 R_{29} および R_{30} は、互いに独立に、直鎖ま たは分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から22の炭 素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₂₇+R 28 + R₂₉ + R₃₀の炭素原子の合計が22を越える ことはない;あるいは R_{27} は好ましくは1から18の 炭素原子を含有するペルフルオロアルキル基である)。 -OR27型の酸化アルキル基を含む疎水性のビニルモ ノマーの例としては、メチルメタクリラート、エチルメ タクリラート、n-プチルアクリラート (メタクリラー ト)、tert-プチルアクリラート(メタクリラート)、 シクロヘキシルアクリラート、イソボルニルアクリラー ト、および2-エチルヘキシルアクリラートを挙げるこ とができる。挙げることのできる、基Rっっを構成する ペルフルオロアルキル基を有する式 (IV) のモノマーの 例は、エチルペルフルオロオクチルアクリラートおよび トリフルオロメチルアクリラート (メタクリラート) を 含む:または

ー基-NH₂、-NHR₃₁ および-NR₃₁R₃₂ (ここで、基R₃₁ およびR₃₂は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から 2 2 の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR₃₁+R₃₂ の炭素原子の合計が 2 2 を越えることはなく、前記 基R₃₁ およびR₃₂は、任意に、ハロゲン原子(ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素);ヒドロキシル(-OH);エーテル(-O);カルボキシラート(-CO₂ -)、スルホン(-SO₃ -)、スルファート(-SO₄ -)、カルボン酸(-

COOH)、第一級アミン (-NH₂) ; 第二級アミン

(-NHR $_{28}$)、第三級アミン (-NR $_{28}$ R $_{29}$)または第四級アンモニウム (-N $^+$ R $_{28}$ R $_{29}$ R $_{30}$)基で置換され、ここで基R $_{28}$ 、R $_{29}$ およびR $_{30}$ は、上記と同じ意味であるが、ただしR $_{31}$ +R $_{32}$ +R $_{28}$ +R $_{29}$ +R $_{30}$ の炭素原子の合計が22を越えることはない。R $_{31}$ およびR $_{32}$ は、互いに独立に、好ましくは1から18の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基であってもよい);から選択され、 $^-$ 置換基R $_{26}$ およびX $_{3}$ は、式(IV)のモノマーが疎

一置換基R₂₆およびX₃は、式(IV)のモノマーが疎 水性であるようなものである]の疎水性ビニルモノマー;および

- これらのモノマーの混合物から得られる。

【0034】上記のそして常に存在する疎水性モノマー (Id)に加えて、本発明のポリマーの疎水性プロック Bは、一以上のイオン性または中性の水溶性モノマー (Ie)から任意に得ることができるが、前記水溶性モノマーは、ブロックBが疎水性であるのに十分低い量で存在する。

【0035】挙げることができる水溶性モノマー(Ie)の例は、以下の化合物:

-アクリル酸 (メタクリル酸)、

ースチレンスルホン酸、

ービニルスルホン酸およびアリルスルホン酸 (メタリル スルホン酸) 、

- ビニルホスホン酸、

ーマレイン酸無水物、

-マレイン酸、

ーイタコン酸、

ークロトン酸、

-ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、

ーメチルビニルイミダゾリウムクロリド、

ーアクリルアミド (メタクリルアミド)、

ーN-ビニルアセトアミドおよびN-メチル-N-ビニルア セトアミド、

ーN-ビニルホルムアミドおよびN-メチル-N-ビニルホルムアミド、

-4ないし9の炭素原子を有する環状アルキル基を含む N-ビニルラクタム、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ブチロラクタムおよびN-ビニルカプロラクタム、

-式 CH_2 =CHOHOピニルアルコール、

-2-ビニルピリジンおよび4-ビニルピリジン;

-以下の式 (V):

【化12】

[式中、

 $-R_{33}$ はH、 $-CH_{3}$ 、 $-C_{2}H_{5}$ および $-C_{3}H_{7}$ から選択され;

-X4は、

--OR34型のアルキルオキシド (ここで、R 34は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 1から6の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意に、 ハロゲン原子(ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素);カ ルポキシラート (-COO⁻) 、カルポン酸 (-COO H) 、スルホン (-SO₃ -) 、スルファート (-SO₄ ^一)、ホスファート (-PO₄H₂^一) 、ヒドロキシル (-OH) 、エーテル (-O-) 、第一級アミン (-N H₂)、第二級アミン (-NHR₃₅)、第三級アミン (-NR₃₅R₃₆) または第四級アンモニウム (-N+ $R_{35}R_{36}R_{37}$) 基で置換され、ここで基 R_{35} 、 R36およびR37は、互いに独立に、直鎖または分枝の 鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含 む炭化水素基であるが、ただしR34+R35+R36 +R37の炭素原子の合計が6を越えることはない)。 挙げることができる、エステル基(X4=OR34)を 含むビニルモノマーの例は、第四級化ジメチルアミノエ チルメタクリラート (DMAEMA) 、グリシジルアク リラート (メタクリラート)、ヒドロキシエチルメタク リラートおよびエチレングリコールアクリラート(メタ クリラート)、ジエチレングリコールアクリラート(メ タクリラート) またはポリアルキレングリコールアクリ ラート (メタクリラート) を含む。または、

ー基-NH $_2$ 、-NHR $_3$ 8および-NR $_3$ 8R $_3$ 9(ここで、基R $_3$ 8およびR $_3$ 9は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR $_3$ 8+R $_3$ 9の炭素原子の合計が6を越えることはなく、前記基R $_3$ 8および/またはR $_3$ 9は、任意に、ハロゲン原子(ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素);カルボキシラート(-COO⁻¹)、スルホン(-SO $_3$ ⁻¹)、スルファート(-SO $_4$ ⁻¹)、ホスファート(-PO $_4$ H $_2$ ⁻¹)、ヒドロキシル(-OH)、カルボン酸(-COOH)、エーテル(-O-)、第一級アミン(-NH $_2$)、第二級アミン(-NHR $_3$ 5);第三級アミン(-NR $_3$ 5R $_3$ 6)または第四級アンモニウム(-N⁺R $_3$ 5R

 $_{36}R_{37}$)基で置換され、ここで基 $_{35}$ 、 $_{R_{36}}$ および $_{R_{37}}$ は、上記と同じ意味であるが、ただし $_{R_{38}}$ + $_{R_{39}}$ + $_{R_{35}}$ + $_{R_{36}}$ + $_{R_{37}}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない)。挙げることができる、アミド基を含む式(V)の水溶性ビニルモノマーの例は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)、アクリルアミド(メタクリルアミド)プロピルトリメチルアンモニウムクロリド(APTACおよびMAPTAC)およびN, N-ジメチルアクリルアミドである。から選択され、

-置換基R₃₃およびX₄は、式(V)のモノマーが水 溶性であるようなものである]の水溶性ビニルモノマ ー、および −これらのモノマー (I e) の混合物またはこれらの塩

【0036】本発明の組成物に用いられるジプロックポ リマーは、1000g/molから500000g/m ol、好ましくは2000g/molから300000 g/molの範囲のモル質量を有する。イオン性の水溶 性プロックAは、600g/molから300000g /mol、好ましくは1200g/molから1800 00g/molの範囲のモル質量を有する。疎水性プロ ックBは、400g/molから200000g/mo 1、好ましくは800g/molから120000g/ molの範囲のモル質量を有する。

【0037】水溶性ポリマーを有するために、本発明の ポリマーのイオン性の親水性ブロックAの比率は、ジブ ロックポリマー (プロックA+B) の全重量に対して6 0重量%以上、好ましくは70重量%より多い。

【0038】本発明の好ましい実施態様によれば、本発 明の組成物中で用いられるブロックポリマーが芳香核を 含む場合には、この核は一方のブロックのみ(Aまたは B) に存在し、ブロックAとBに同時に存在することは ない。

【0039】本発明のある特定の実施態様によれば、ジ プロックポリマーは、ポリスチレン (2000g/mo 1) -ポリアクリル酸ナトリウム (11500g/mo 1) ポリマーである。

【0040】本発明のプロックポリマーは、ブロックポ リマーを得るために通常用いられる合成方法により調製 することができる。挙げることのできる調製方法の例 は、アニオンまたはカチオン型の重合法および調節され たフリーラジカル重合法 ("New Method of Polymer Sy nthesis" Blackie Academic &: Professional, London, 1 995, Volume 2, 1頁またはC. J. HawkerのTrends Polym. Sci. 4, 183頁(1996)を参照)を含む。これは、例 えば、原子転移アプローチ(原子転移ラジカル重合(Ato m Transfer Radical Polymerization) すなわちATRP)

(Matyjasezwskiら、JACS, 117, 5614頁(1995)参照)、ニ トロキシドのようなラジカルを介した方法(Georgesら、 Macromolecules, 1993, 26, 2987) または付加-フラグメ ンテーションを用いた可逆的鎖転移アプローチ (ラジカ ル付加ーフラグメンテーション鎖転移)、例えばMAD IX法(ザンサートの交換を介した高分子設計(Macromo lecular Design via the Interchange of Xanthate))

(Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S.Z., Biad atti T., Bouhadir G., Macromol. Symp., 2000, 150, 2 3) のような種々のプロセスに従って実施される。本発 明の組成物で用いられるジブロックポリマーは、これら の合成方法により得ることができる。これらの処理は、 本発明のポリマーの二つのタイプのブロックの内の一方 のみを得るために用いることもでき、他のプロックは、 プライマーの手段により、またはプロックAとBとの間 のカップリング反応により、最終的なポリマーに導入さ

【0041】本発明の組成物中のジブロックポリマーの 量は、所望の組成物のタイプおよび所望のゲル化の程度 に依存して変化しうる。例えば、組成物の全重量に対し て、0.01から20重量%の活性物質、好ましくは 0.05から15重量%、さらに好ましくは0.1から 10重量%の範囲とすることができる。

【0042】上述したように、相乗作用は、ジブロック ポリマーA-Bが、中性の水溶性ポリマープロックA'と 疎水性のポリマープロックBを含むジブロックポリマー A'-Bと共に用いられた場合に観察される。かくして、 本発明のポリマーは、ゲル化剤として、単独(一以上の ジブロックポリマーA-B) で、または一以上のジブロ ック構造A'-B (ここで、A'は中性の水溶性ポリマー ブロックであり、Bはジブロックポリマーについて上述 したような疎水性ポリマーブロックである) の中性の水 溶性または水分散性ポリマーと組み合わせて用いること ができる。イオン性のジプロックポリマーA-Bと中性 のジブロックポリマーA'-Bとの混合物におけるイオン 性のジブロックポリマーA-Bの量は、ジブロックポリ マーの全体量に対して、10重量%より高い、さらに好 ましくは20重量%より高く、これは、混合物100% のうち、少なくとも10%のイオン性のジブロックポリ マーA-Bが存在しなければならないことを意味する。 【0043】中性の水溶性または水分散性ポリマーA'-Bでは、疎水性ポリマープロックBは、ジブロックポリ マーA-Bについて上述したものと同じ定義を有する。 【0044】中性の水溶性プロックA'は、ポリオキシ アルキレン化、特にポリオキシエチレン化またはポリオ キシプロピレン化されたポリマー(ホモポリマーまたは コポリマー)、例えば、ポリエチレンオキシド (PE O)、ポリプロピレンオキシド (PPO)、エチレンオ キシド (EO) またはプロピレンオキシド (PO) のコ ポリマー、およびこれらの混合物とすることができる。 【0045】中性の水溶性プロックA'は、一以上の水 溶性モノマー(If)とその混合物、例えば、

- ーアクリルアミド (メタクリルアミド)、
- -N-ビニルアセトアミドおよびN-メチル-N-ビニルア セトアミド、
- -N-ビニルホルムアミドおよびN-メチル-N-ビニルホ ルムアミド、
- 4 ないし9の炭素原子を有する環状アルキル基を含む N-ビニルラクタム、例えばN-ビニルピロリドン、N-ブチロラクタム、およびN-ビニルカプロラクタム、
- -式CH₂=CHOHのピニルアルコール、
- ーマレイン酸無水物、
- ーピニルアミン、
- -以下の式 (VI) :

【化13】

中左】

 $-R_{40}$ はH、 $-CH_{3}$ 、 $-C_{2}H_{5}$ および $-C_{3}H_{7}$ から選択され;

-X.5は、

--OR 4 1 型のアルキルオキシド (ここで、R 41は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 1から6の炭素原子を含む炭化水素基であり、任意に、 ハロゲン原子(ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素);ヒ ドロキシル (-OH);カルボン酸 (-COOH);エー テル (-O-) ; 第一級アミン (-NH2) ; 第二級アミ ン (-NHR 42) ; または第三級アミン (-NR 42 R 43) 基で置換され、ここで基R42およびR43は、 互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽 和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、 ただしR41+R42+R43の炭素原子の合計が6を 越えることはない)。エステル基を含む式 (VI) の水溶 性ビニルモノマーの例としては、グリシジルアクリラー ト (メタクリラート) 、ヒドロキシエチルメタクリラー トおよびエチレングリコールアクリラート(メタクリラ ート)、ジエチレングリコールアクリラート(メタクリ ラート)、またはポリアルキレングリコールアクリラー ト(メタクリラート)を挙げることができる。または、 -基-NH₂、-NHR₄₄および-NR₄₄R₄₅ (こ こで、基R44およびR45は、互いに独立に、直鎖ま たは分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素 原子を含む炭化水素基であるが、ただしR44+R45 の炭素原子の合計が6を越えることはなく、前記基R 44およびR45は、任意に、ハロゲン原子(ヨウ素、 臭素、塩素またはフッ素);カルボン酸(-COO H);ヒドロキシル (-OH);エーテル (-O-);第 一級アミン($-NH_2$);第二級アミン(-NH R_{46}); または第三級アミン (-NR $_{46}$ R $_{47}$) 基 で置換され、ここで基R48およびR47は、互いに独 立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1 から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただしR 44+R45+R46+R47の炭素原子の合計が6を 越えることはない)。挙げることができる、アミド基を 含む式 (VI) の水溶性ビニルモノマーの例は、N, N-ジ メチルアクリルアミドである。から選択され、

-置換基R $_{40}$ およびX $_{5}$ は、式 (VI) のモノマーが水溶性であるようなものである] の水溶性ビニルモノマー、および

ーこれらのモノマー (If) の混合物から得ることもできる。

【0046】モノマー (If) に加えて、中性の水溶性 ブロックA'は、任意に、疎水性モノマー (Ig) から 得ることもできる。前記疎水性モノマーは、ブロックA'が水溶性であるようにモノマー(If)に対して十分に低い量で存在する。

【0047】挙げることができる疎水性モノマー(Ig)の例は、

- ースチレンとその誘導体、例えば4-ブチルスチレン、 α-メチルスチレン、およびビニルトルエン;
- -式CH₂=CH-OCOCH₃のピニルアセタート; -式CH₂=CHOR₄₈のピニルエーテル、ここでR 48は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 1から6の炭素原子を含む炭化水素基である;
- ーアクリロニトリル:
- ーカプロラクトン;
- -塩化ビニルおよび塩化ビニリデン;
- 一不飽和シリコーンモノマー、例えばメタクリルオキシ プロピルトリス (トリメチルシロキシ) シランおよびシ リコーンメタクリルアミド;
- -以下の式 (VII) :

【化14】

「式中、

 $-R_{49}$ はH、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-C_3H_7$ から選択され;

-Xeは、

--OR₅₀型のアルキルオキシド (ここで、R₅₀は、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基である)。挙げることができるエステル基を含む式 (VII) の疎水性ピニルモノマーの例は、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、n-ブチルアクリラート (メタクリラート)、tert-ブチルアクリラート (メタクリラート)、シクロヘキシルアクリラート、イソボルニルアクリラートおよび2-エチルヘキシルアクリラートを含む;または

ー基 $-NH_2$ 、 $-NHR_{51}$ および $-NR_{51}R_{52}$ (ここで、基 R_{51} および R_{52} は、互いに独立に、直鎖または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、1から6の炭素原子を含む炭化水素基であるが、ただし $R_{51}+R_{52}$ の炭素原子の合計が6を越えることはない);から選択され、

- 置換基R₄₉およびX₆は、式 (VII) のモノマーが 疎水性であるようなものである] の疎水性ビニルモノマ ー;および

-これらのモノマー (Ig) の混合物を含む。

【0048】中性のジプロックポリマーA'-Bは、1000g/molから500000g/mol、好ましくは2000g/molから300000g/molの範

囲のモル質量を有する。中性の水溶性ブロックA'は、500g/molから250000g/mol、好ましくは1000g/molから150000g/molの範囲のモル質量を有する。疎水性ブロックBは、500g/molから250000g/mol、好ましくは1000g/molから150000g/molの範囲のモル質量を有する。

【0049】ジブロックポリマーA'-Bにおける中性の 親水性ブロックA'の量は、ジブロックポリマーの全重 量の50%より多い、好ましくはジブロックポリマー A'-Bの全重量の60%より多い。

【0050】本発明の化粧または皮膚科学的組成物は、 広い範囲で変化できるpHを有することができ、例え ば、2から10、好ましくは3から8、さらに好ましく は4から7とすることができる。

【0051】本発明に係る組成物の水相は、少なくとも水を含む。本発明の組成物は、水に加えて、生理学的に許容できる、すなわちよく寛容され、かつ、化粧的に許容できる威触を付与する、油相および/または一以上の親水性、親油性および/または両親媒性有機溶媒を含むことができる。

【0052】有機溶媒は、組成物の全重量の5から50%を占めることができる。この有機溶媒は、親水性有機溶媒、親油性有機溶媒、および両親媒性溶媒、またはこれらの混合物からなる群から選択することができる。水の量は、好ましくは、組成物の全重量に対して10から99.99重量%の範囲である。

【0053】有機溶媒の中では、例えば、1ないし8の 炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖状の低級モノアル コール、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノー ル、イソプロパノールまたはイソブタノール;ポリオー ル、例えばプロピレングリコール、イソプレングリコー ル、プチレングリコール、グリセロールまたはソルビト ール;アルキル基が1ないし5の炭素原子を含有するモ ノアルキルまたはジアルキルイソソルビド、例えばジメ チルイソソルビド;ポリエチレングリコール、特に6な いし80のエチレンオキシドを含有するもの;エチレン グリコールエーテル、例えばジエチレングリコールモノ メチルまたはモノエチルエーテル;プロピレングリコー ルエーテル、例えばジプロピレングリコールメチルエー テル;ポリオールエステルおよびエーテル、例えばポリ プロピレングリコール (PPG) エステル、特にポリプ ロピレングリコール (PPG) の脂肪酸エステル、PP Gの脂肪アルキルエーテル、例えばPPG-23オレイ ルエーテルおよびPPG-36オレアート; 脂肪酸アル キルエステル、例えばジイソプロピルアジパート、ジオ クチルアジパートまたはアルキルベンゾアート;および これらの混合物を挙げることができる。

【0054】本発明の組成物は、油相としても知られている、少なくとも一つの脂肪相を含んでもよい。

【0055】本発明に係る組成物中の脂肪相または油相は、好ましくは組成物の全重量に対して0から50重量%を占めることができる。エマルションでは、油相は、好ましくは、組成物の全重量に対して0.1から50重量%、さらに好ましくは0.5から30重量%を占める。

【0056】脂肪相または油相は、通常、少なくとも一つの油を含む。本発明の組成物において用いることができる油としては、例えば、

一動物由来の炭化水素ベース油、例えばペルヒドロスクアレン;

ー植物由来の炭化水素ベース油、例えば4から10の炭素原子を含む脂肪酸の液状トリグリセリド、例えばヘプタン酸またはオクタン酸トリグリセリド、または、例えばヒマワリ油、コーン油、ダイズ油、マロー油、グレープシード油、ゴマ油、ヘーゼルナッツ油、アプリコット油、マカダミア油、アララ油、ヒマワリ油、ヒマシ油、アボカド油、カプリル/カプリン酸トリグリセリド、例えば、Stearineries Dubois社から市販されているもの、またはDynamit Nobel社からMiglyol 810、812および818の商品名で市販されているもの、ホホバ油、またはカリテバター油;

-特に脂肪酸の、合成エステルおよび合成エーテル、例 えば式R * COOR b およびR * OR b の油、ここでR "は、8から29の炭素原子を含む脂肪酸残基であり、 R^bは3から30の炭素原子を含む、分枝状または非分 枝状の炭化水素ベース鎖を示し、例えば、パーセリン 油、イソノニルイソノナノアート、イソプロピルミリス タート、2-エチルヘキシルパルミタート、2-オクチル ドデシルステアラート、2-オクチルドデシルエルカー トまたはイソステアリルイソステアラート;ヒドロキシ ル化エステル、例えばイソステアリルラクタート、オク チルヒドロキシステアラート、オクチルドデシルヒドロ キシステアラート、ジイソステアリルマラート、トリイ ソセチルシトラートおよび脂肪アルキルヘプタノアー ト、オクタノアートおよびデカノアート;ポリオールエ ステル、例えばプロピレングリコールジオクタノアー ト、ネオペンチルグリコールジへプタノアートおよびジ エチレングリコールジイソノナノアート;およびペンタ エリトリトールエステル、例えばペンタエリトリチルテ トライソステアラート;

ー鉱物または合成由来の直鎖または分枝鎖状の炭化水素、例えば、揮発性または不揮発性流動パラフィンとその誘導体、ワセリン、ポリデセン、および水素化ポリイソブテン、例えばParleam(登録商標)油;

- 8から26の炭素原子を含有する脂肪アルコール、例えば、セチルアルコール、ステアリルアルコール、およびこれらの混合物(セチルステアリルアルコール)、オクチルドデカノール、2-プチルオクタノール、2-ヘキシルデカノール、2-ウンデシルペンタデカノール、オ

レイルアルコール、またはリノレイルアルコール; ーアルコキシル化、および特にエトキシル化脂肪アルコ ール、例えばオレス-12 (oleth-12)、セテアレス-12 (ceteareth-12)およびセテアレス-20 (ceteareth-20);

-部分的炭化水素ベースおよび/またはシリコーンベー スフルオロ油、例えば公開第2295912号公報に記載され ているもの。挙げることができるフルオロ油の例は、BN FL Fluorochemicals社から "Flutec PC1 (登録商標)" および "Flutec PC3 (登録商標)" の商品名で市販され ているペルフルオロメチルシクロペンタンおよびペルフ ルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン;ペルフルオロ-1,2-ジメチルシクロブタン;ペルフルオロアルカン、 例えば3M社から "PF 5050 (登録商標)" および "PF 50 60 (登録商標) "の商品名で市販されているドデカフル オロペンタンおよびテトラデカフルオロヘキサン、ある いは、Atochem社から"Foralkyl (登録商標)"の商品 名で市販されているブロモペルフルオロオクチル;3M社 から "MSX4518 (登録商標)" の商品名で市販されてい るノナフルオロメトキシブタンおよびノナフルオロエト キシイソブタン;ペルフルオロモルホリン誘導体、例え ば3M社から "PF5052 (登録商標)"の商品名で市販され ている4-トリフルオロメチルペルフルオロモルホリ ン:

ーシリコーン油、例えば、直鎖状または環状のシリコーン鎖を含む、室温で液状またはペースト状の、揮発性または不揮発性のポリメチルシロキサン (PDMS)、特にシクロポリジメチルシロキサン (シクロメチコーン)、例えばシクロヘキサシロキサン;シリコーン鎖のペンダント位または末端に、2から24の炭素原子を含むアルキル、アルコキシまたはフェニル基を含むポリジメチルシロキサン;フェニルシリコーン、例えばフェニルトリメチーン、フェニルジメチコーン、ブフェニルジメチコーン、ジフェニルメチルジフェニルトリシロキサン、2-フェニルエチルトリメチルシロキシシリカートおよびポリメチルフェニルシロキサン;

- これらの混合物を挙げることができる。

【0057】上記油のリストの中で、表現"炭化水素ベース油"は、主に、炭素および水素原子、かつ任意に、エステル、エーテル、フルオロ、カルボン酸および/またはアルコール基を含むあらゆる油を意味する。

【0058】油相に存在してもよい他の脂肪物質は、例えば、8から30の炭素原子を含む脂肪酸、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸およびオレイン酸;ロウ、例えばラノリン、ミツロウ、カルナウバロウまたはキャンデリラロウ、パラフィンロウ、亜炭ロウまたはマイクロクリスタリンロウ、セレシンまたはオゾケライト、合成ロウ、例えばポリエチレンロウ、フィッシャートロプシュロウ;ゴム、例えばシリコーンゴム

(ジメチコノール);シリコーン樹脂、例えばトリフルオロメチル-C1-4-アルキルジメチコーンおよびトリフルオロプロピルジメチコーン;およびシリコーンエラストマー、例えばShin-Etsu社から"KSG"の商品名で、Dow Corning社から"Trefil"、"BY29"または"EPSX"の商品名で、または、Grant Industries社から"Gransil"の商品名で市販されている製品である。

【0059】これらの脂肪物質は、例えば稠性または質 感に関して所望の特性を有する組成物を調製するため に、当業者により種々の方法で選択される。

【0060】本発明の組成物は、水相のみ、または水相と脂肪相(W/OまたはO/Wエマルション)または複数の水相と一つの脂肪相(W/O/Wエマルション)または一つの水相と複数の脂肪相(O/W/Oエマルション)を含むことができる。かくして、溶液、ゲル、またはエマルション(単一または多重)を構成することができる。

【0061】組成物がエマルションである場合は、乳化界面活性剤を全く含まなくてもよいが、少なくとも一つの乳化界面活性剤を含むこともできる。乳化界面活性剤は、得るベきエマルション(W/OまたはO/Wエマルション)に従って適切に選択される。

【0062】O/Wエマルションでは、例えば、乳化界 面活性剤として、非イオン性乳化界面活性剤、例えば、 サッカリドエステルおよびエーテル、例えばスクロース ステアラート、スクロースココアート、およびICI社か らArlatone 2121 (登録商標) の商品名で市販されてい るソルピタンステアラートとスクロースココアートの混 合物:ポリオールエステル、特にグリセロールまたはソ ルビトールエステル、例えばグリセリルステアラート、 ポリグリセリル-2ステアラートおよびソルビタンステ アラート; グリセロールエーテル; オキシエチレン化お よび/またはオキシプロピレン化エーテル、例えば25 オキシエチレン基と25オキシプロピレン基を含むラウ リルアルコールのオキシエチレン化、オキシプロピレン 化エーテル (CTFA名 "PPG-25 laureth-25") およ び7オキシエチレン基を含有するC12-C15脂肪ア ルコールの混合物のオキシエチレン化エーテル(CTF A名 "C $_{1\ 2}$ - C $_{1\ 5}$ Pareth-7"); エチレングリコ ールポリマー、例えばPEG-100、およびこれらの混合物 を用いることができる。

【0063】W/Oエマルションでは、例えば、乳化界面活性剤として、ポリオール、特にグリセロールまたはソルビトールの脂肪エステル、特にポリオールイソステアラート、オレアートおよびリシノレアート、例えば、ワセリン、ポリグリセリル-3オレアート、およびグリセリルイソステアラートの混合物、水素化ヒマシ油およびオゾケライト、Goldschmidt社からProtegin W (登録商標)の商品名で市販されているもの、ソルビタンイソステアラート、ポリグリセリルジイソステアラート、ポ

リグリセリル-2セスキイソステアラート;サッカリドエステルおよびエーテル、例えば"メチルグルコースジオレアート";脂肪エステル、例えばマグネシウムラノラート;ジメチコーンコポリオールおよびアルキルジメチコーンコポリオール、例えばDow Corning社からDow Corning 5200 Formulation Aidの商品名で市販されているラウリルメチコーンコポリオール、およびGoldschmid t社からAbil EM 90 (登録商標)の商品名で市販されているセチルジメチコーンコポリオール、およびこれらの混合物を挙げることができる。

【0064】乳化界面活性剤は、未変性形態で、または、他の乳化界面活性剤および/または他の化合物、例,えば脂肪アルコールまたは油との混合物の形態で、導入することができる。

【0065】W/OまたはO/Wエマルションの乳化剤として、両親媒性ポリマー、例えば変性したアクリルコポリマー、例えば、Goodrich社からPemulenの商品名で市販されている製品; EP-1069142号公報に記載されいる、疎水性鎖を含む2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のコポリマー;任意にエステル化またはアミド化されたコハク酸の末端基を有するポリオレフィン、例えば、参照としてここに含めるUS-A-4234435、US-A-4708753、US-A-5129972、US-A-4931110、GB-A-2156799およびUS-A-4919179に記載されている化合物を用いることができる。挙げることができるコハク酸末端基を有するポリオレフィンは、特に、変性されたコハク酸末端基を含むポリイソブチレン、例えば、Lubrizo1社からL2724およびL2721の商品名で市販されている製品を含む。

【0066】乳化界面活性剤の量は、乳化界面活性剤を含まないと言われる、前記エマルション中に0から1%の範囲とすることができる。他のエマルションでは、界面活性剤(乳化界面活性剤および/または両親媒性ポリマー)の量は、組成物の全重量の0.01から10%、好ましくは組成物の全重量に対して0.1から5重量%の範囲とすることができる。

【0067】周知のように、本発明の全ての組成物は、 化粧および皮膚科学分野で一般的なアジュバント、他の 標準的な親水性または親油性増粘剤および/またはゲル 化剤;ポリマー;モイスチャライザー;起泡性界面活性 剤;皮膚軟化剤;サンスクリーン剤;親水性または親油 性活性剤;フリーラジカル捕捉剤;金属イオン封鎖剤; 酸化防止剤;防腐剤;酸性化または塩基性化剤;香料; 顔料;フィラー;被膜形成剤;染料およびこれらの混合 物を含むことができる。これらの種々のアジュバントの 量は、当該技術分野で通常用いられるものである。

【0068】ゲル化剤

挙げることができるゲル化剤の例は、親水性ポリマー、例えば、カルボキシビニルポリマー、例えばカーボマー;水相に可溶性または分散性の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ポリマー、例えばClariant

社から"Hostacerin AMPS"の商品名で市販されているポリマー;合成の中性ポリマー、例えばポリビニルピロリドン(PVP)またはポリビニルアセタート(PVA);ポリサッカリド、例えばグアーガム、キサンタンガムおよびセルロース誘導体、例えばヒドロキシエチルセルロース;水溶性または水分散性シリコーン誘導体、例えばアクリルシリコーンおよびカチオン性シリコーンを含む。親油性ゲル化剤、例えば変性クレーまたは変性ポリサッカリドも、用いることができる。

【0069】活性剤

本発明の組成物で用いることができる活性剤として挙げ ることができる例は、モイスチャライザー、例えばタン パク加水分解物およびポリオール、例えばグリセロー ル、グリコール、例えばポリエチレングリコール、およ び糖誘導体;天然抽出物;抗炎症剤;ポリシアニドール オリゴマー: ビタミン、例えばビタミンA (レチノー ル) 、ビタミンC (アスコルビン酸) 、ビタミンE (ト コフェロール)、ビタミンB5(パンテノール)、ビタ ミンB3 (ナイアシンアミド)、これらのピタミンの誘 導体 (特にエステル) およびこれらの混合物;尿素;カ フェイン ; 脱色剤、例えばコウジ酸(cojic acid)、ヒド ロキノンおよびコーヒー酸;サリチル酸およびその誘導 体;α-ヒドロキシ酸、例えば乳酸およびグリコール酸 およびこれらの誘導体;レチノイド、例えばカロテノイ ドおよびビタミンA誘導体;サンスクリーン;ヒドロコ ルチゾン;メラトニン;藻類、真菌、植物、酵母または 細菌抽出物;酵素;DHEAおよびその誘導体および代 謝物;抗菌活性剤、例えば2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテル (またはトリクロサ ン)、3,4,4'-トリクロロカルバニリド(またはトリ クロカルバン)、および上記の酸、特にサリチル酸とそ の誘導体;つや消し効果剤、例えば繊維;テンショニン グ剤;およびこれらの混合物を含む。

【0070】起泡性界面活性剤

挙げることができる起泡性界面活性剤は、非イオン性、 アニオン性、両性および双性イオン性の起泡性界面活性 剤およびこれらの混合物を含む。

【0071】非イオン性の起泡性界面活性剤は、例えば、アルキルポリグルコシド(APG)、マルトースエステル、ポリグリセロール化脂肪アルコール、グルカミン誘導体、例えば2-エチルヘキシルオキシカルボニルーN-メチルグルカミン、およびこれらの混合物から選択することができる。挙げることができるアルキルポリグルコシドは、特に、デシルグルコシド(アルキルーC9/C11-ポリグルコシド(1.4))、例えば、Kao Chemical s社からMydol 10 (登録商標)の商品名で市販されている製品、Henkel社からPlantaren 2000 UP (登録商標)の商品名で市販されている製品、およびSEPPIC社からOramix NS 10 (登録商標)の商品名で市販されている製品;カプリリル/カプリルグルコシド、例えばSEPPIC社

からOramix CG110 (登録商標) の商品名で市販されている製品;ラウリルグルコシド、例えばHenkel社からPlantaren 1200 N (登録商標) およびPlantacare 1200 (登録商標) の商品名で市販されている製品;およびココグルコシド、例えばHenkel社からPlantacare 818/UP (登録商標) の商品名で市販されている製品を含む。

【0072】アニオン性界面活性剤は、カルボキシラー ト;アミノ酸誘導体、例えばサルコシナートおよび特に アシルサルコシナート、例えばラウロイルサルコシン酸 ナトリウムまたはミリストイルサルコシン酸ナトリウ ム:アルキルスルファート;アルキルエーテルスルファ ート、例えばラウリルエーテル硫酸ナトリウムおよびラ ウリルエーテル硫酸アンモニウム; スルホナート、例え ばα-オレフィンスルホナート;イセチオナートおよび アシルイセチオナート、例えばココイルイセチオン酸ナ トリウム; タウラート; スルホスクシナート; アルキル スルホアセタート;ホスファートおよびアルキルホスフ ァート、例えばラウリルホスファート;ポリペプチド; アルキルポリグルコシドのアニオン性誘導体;脂肪酸石 けん、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸 またはステアリン酸のカリウムまたはナトリウム塩(ラ ウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸またはステアリ ン酸カリウムまたはナトリウム);およびこれらの混合 物から選択することができる。

【0073】両性および双性イオン性界面活性剤は、例えば、ベタイン、例えばココベタイン、ラウリルベタイン、オキシエチレン化ラウリルベタインまたはオキシエチレン化ステアリルベタイン; N-アルキルアミドベタイン、例えばコカミドプロピル(cocamidopropyl)ベタイン; グリシン誘導体、例えばナトリウムまたはカリウム N-ココイルグリシナート; スルタイン(sultaines)、例えばココイルーアミドプロピルヒドロキシスルホベタイン; アルキルポリアミノカルボキシラート; アルキルアンホアセタート、例えばN-二ナトリウムN-ココイルーN-カルボキシメトキシエチルーN-カルボキシメチルエチレンジアミンおよびN-ナトリウムN-ココイルーN-ヒドロキシエチルーN-カルボキシメチルエチレンジアミン; およびこれらの混合物から選択できる。

【0074】サンスクリーン剤

サンスクリーン剤は、有機スクリーニング剤および物理 的日光遮蔽スクリーニング剤、およびこれらの混合物か ら選択することができる。

【0075】挙げることができるUV-A活性および/ またはUV-B活性有機スクリーニング剤の例は、CT FA名で記載のもの:

パラアミノ安息香酸誘導体:

- -PABA,
- ーエチルPABA、
- ーエチルジヒドロキシプロピルPABA、
- ー特にISP社から "Escalol 507" の商品名で市販されて

いるエチルヘキシルジメチルPABA、

- -グリセリルPABA、
- -BASF社から "Uvinul P25" の商品名で市販されている PEG-25PABA、

サリチル酸誘導体:

- -Rona/EM Industries社から "Eusolex HMS" の商品名で市販されているホモサラート(homosalate);
- ーHaarmann and Reimer社から"Neo Heliopan OS"の商 品名で市販されているエチルヘキシルサリチラート、
- -Scher社から "Dipsal" の商品名で市販されているジ プロピレングリコールサリチラート、
- ーHaarmann and Reimer社から"Neo Heliopan TS"の商品名で市販されているTEAサリチラート、

ジベンゾイルメタン誘導体:

- ー特にHoffmann La Roche社から "Parsol 1789" の商品 名で市販されているプチルメトキシジベンゾイルメタ ン
- ーイソプロピルジベンゾイルメタン、

ケイ皮酸誘導体:

- ー特にHoffman La Roche社から"Parsol MCX"の商品名で市販されているエチルヘキシルメトキシシンナマート、
- -イソプロイルメトキシシンナマート、
- -Haarmann and Reimer社から"Neo Heliopan E 1000" の商品名で市販されているイソアミルメトキシシンナマ ート、
- ーシノキサート(cinoxate)、
- -DEAメトキシシンナマート、
- ージイソプロピルメチルシンナマート、
- ーグリセリルエチルヘキサノアートジメトキシシンナマ ート、

β , β '-ジフェニルアクリラート誘導体:

- -特にBASF社から"Uvinul N539"の商品名で市販されているオクトクリレン、
- ー特にBASF社から"Uvinul N35"の商品名で市販されているエトクリレン、

ベンゾフェノン誘導体:

- -BASF社から "Uvinul 400" の商品名で市販されている ベンゾフェノン-1、
- -BASF社から"Uvinul D50"の商品名で市販されている ベンソフェノン-2、
- -BASF社から "Uvinul M40" の商品名で市販されている ベンソフェノン-3またはオキシベンゾン、
- -BASF社から"Uvinul MS40"の商品名で市販されているベンプフェノン-4、
- ーペンゾフェノン-5、
- -Norquay社から "Helisorb 11" の商品名で市販されているベンゾフェノン-6、
- -American Cyanamid社から "Spectra-Sorb UV-24" の商品名で市販されているベンゾフェノン-8、

- ーBASF社から"Uvinul DS-49"の商品名で市販されているベンゾフェノン-9、
- ーペンゾフェノン-12、
- ペンジリデンカンファー誘導体:
- Chimex社から "Mexoryl SD" の商品名で製造されている3-ベンジリデンカンファー、
- ーMerck社から "Eusolex 6300" の商品名で市販されている 4-メチルベンジリデンカンファー、
- ーChimex社から "Mexoryl SL" の商品名で製造されているペンジリデンカンファースルホン酸、
- ーChimex社から "Mexoryl SO" の商品名で製造されているカンファーベンザルコニウムメトスルファート、
- -Chimex社から"Mexoryl SX"の商品名で製造されているテレフタリリデンジカンファースルホン酸、
- Chimex社から "Mexoryl SW" の商品名で製造されているポリアクリルアミドメチルベンジリデンカンファー、フェニルベンズイミダゾール誘導体:
- ー特にMerck社から "Eusolex 232" の商品名で市販されているフェニルベンズイミダゾールスルホン酸、
- Haarmann and Reimer社から "Neo Heliopan AP" の商 品名で市販されているベンズイミダジラート(Benzimida zilate)、

トリアジン誘導体:

- -Ciba-Geigy社から "Tinosorb S" の商品名で市販されているアニソトリアジン(anisotriazine)、
- ー特にBASF社から"Uvinul T150"の商品名で市販されているエチルヘキシルトリアゾン、
- -Sigma 3V社から "Uvasorb HEB" の商品名で市販されているジェチルヘキシルプトアミドトリアゾン、
- フェニルベンゾトリアゾール誘導体:
- ーRhodia Chimie社から "Silatrizole" の商品名で市販されているドロメトリゾール(drometrizole) トリシロキサン、

アントラニル誘導体:

- ーHaarmann and Reimer社から "Neo Heliopan MA" の商品名で市販されているメンチルアントラニラート、イミダゾリン誘導体:
- ーエチルヘキシルジメトキシベンジリデンジオキソイミ ダゾリンプロピオナート、

ベンジルマロナート誘導体:

- -Hoffmann La Roche社から "Parsol SLX" の商品名で 市販されているベンザルマロナート官能基を有するポリ オルガノシロキサン、
- ーおよび、これらの混合物を含む。
- 【0076】特に好ましい有機UVスクリーニング剤は、以下の化合物:
- ーエチルヘキシルサリチラート、
- ープチルメトキシジベンゾイルメタン、
- ーエチルヘキシルメトキシシンナマート、
- ーオクトクリレン、

- ーフェニルベンズイミダゾールスルホン酸、
- ーテレフタリリデンジカンファースルホン酸、
- ーペンプフェノン-3、
- ーペンプフェノン-4、
- ーペンプフェノン-5、
- -4-メチルベンジリデンカンファー、
- ーペンズイミダジラート、
- ーアニソトリアジン、
- ーエチルヘキシルトリアゾン、
- ージエチルヘキシルプトアミドトリアゾン、
- ーメチレンビス (ベンゾトリアゾリル) テトラメチルブ チルフェノール、
- ードロメトリゾールトリシロキサン、
- およびこれらの混合物から選択される。

【0077】挙げることができる物理的日光遮蔽スクリーニング剤の例は、任意に被覆されたマイクロ粒子またはナノ粒子(ナノ顔料)の形態の酸化チタンまたは酸化亜鉛、およびこれらの混合物を含む。例えば、Rhodia社から"Mirasun TIW60"の商品名で市販されている親水性ナノチタン、およびTayca社から"MT100T"の商品名で市販されている親油性ナノチタンを挙げることができる。

【0078】顔料

顔料は、特にメイクアップ組成物に用いられる。挙げることができる顔料は、無機顔料、特に金属酸化物、例えば二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、または二酸化セリウム、および酸化亜鉛、酸化鉄または酸化クロム、フェリックブルー、真珠層、例えば酸化チタン、酸化鉄、天然顔料またはオキシ塩化ビスマスで被覆されたマイカ、並びに、着色したチタニウムマイカ;および有機顔料、例えばカーボンブラックや、ハロ酸染料、アソ染料、またはアントラキノン染料のような酸性染料のカルシウム、バリウム、アルミニウムまたはジルコニウム塩であるレーキを含む。

【0079】これらの顔料は、その表面を疎水性にするために処理されてもよく、この処理は、当業者に公知の方法に従って行うことができ、顔料は特に、PDMSおよび/またはポリマーのようなシリコーン化合物で被覆することができる。

【0080】フィラー

挙げることができるフィラーの例は、顔料の他に、シリカ粉末;タルク;ポリアミド粒子、特にAtochem社から0 rgasolの商品名で市販されているもの;ポリエチレン粉末;アクリルコポリマーをベースとするミクロスフェア、例えばPolytrapの商品名でDow Corning社から市販されている、エチレングリコールジメタクリラート/ラウリルメタクリラートコポリマーからなるもの;膨張粉末、例えば中空ミクロスフェア、特にKemanord Plast社から "Expancel" の商品名で、またはMatsumoto社から"Micropearl F 80 ED"の商品名で市販されているミク

ロスフェア; 天然有機物質の粉末、例えば任意に架橋したトウモロコシデンプン、小麦デンプン、または米デンプン、例えば、National Starch社から "Dry-Flo"の商品名で市販されている、オクテニルコハク酸無水物と架橋したデンプン粉末; シリコーン樹脂マイクロビーズ、例えばToshiba Silicone社から "Tospearl"の商品名で市販されているもの;およびこれらの混合物を含む。

【0081】言うまでもなく、当業者であれば、本発明にかかる組成物に本質的に関係する有利な特性が、企図する添加により不利な影響を受けないように、または実質的に不利な影響を受けないように、本発明にかかる組成物に添加される任意の化合物を選択することに注意を払うであろう。

【0082】本発明にかかる組成物は、ゲル、ローション、乳液、多少油状のクリーム、またはペーストとすることができる。これらの組成物は、通常の方法に従って調製される。用いられるブロックポリマーは水溶性であるため、一般的に水相に導入される。

【0083】本発明の組成物は、ケラチン物質(皮膚、襞、頭皮、睫毛、眉毛、爪または粘膜)のケア、トリートメント、保護、洗浄、メイクアップ除去および/またはメイクアップ用の製品、例えば、顔、手、または身体のための保護、トリートメントまたはケアクリーム、保護またはケア用のボディーミルク、および皮膚および/または粘膜(唇)をケアするためのジェルまたはムースとして用いることができる。

【0084】本発明の組成物は、サンスクリーン剤を含むことができ、かくして、日焼け防止製品として用いることもできる。

【0085】この組成物は、メイクアップのため、特に、例えば、フェイスクリーム、ファンデーション、マスカラまたはリップスティックのような、皮膚、眉毛、睫毛および唇をメイクアップするために用いることができる。係る製品は、一般に顔料を含む。

【0086】本発明にかかる組成物は、顔の皮膚および /または身体の皮膚を洗浄するため、および/または髪 を洗浄するための、例えば、ヘアケアおよびヘアコンディショニング製品を含むヘアケア製品のような、リンス アウトまたはリーブイン製品として用いることもでき る。

【0087】本発明の主題は、リンスアウトまたはリー プインへア製品としての、上記化粧品組成物の美容的使 用である。

【0088】本発明の主題は、皮膚および/または目からメイクアップを除去および/または洗浄するための製品としての、上記化粧品組成物の美容的使用である。

【0089】また本発明の主題は、皮膚、髪、頭皮、睫毛、眉毛、爪、または粘膜のケア製品としての、上記化粧品組成物の美容的使用である。

【0090】また本発明の主題は、メイクアップ製品と

しての、上記化粧品組成物の美容的使用である。

【0091】また本発明の主題は、日焼け防止(日光および/または日焼けマシーンのUV線に対する保護のための)製品としての、上記化粧品組成物の美容的使用である。

【0092】本発明の別の主題は、上記化粧品組成物を ケラチン物質に適用することを特徴とする、ケラチン物 質(皮膚、頭皮、髪、睫毛、眉毛、爪または粘膜)を処 理するための(非治療的)美容処理方法である。ケラチン物質は、特に皮膚である。

[0093]

【実施例】ポリマーのゲル化力を、調節されたストレスの下で操作される、35mm/2°のコーン/プレートジオメトリーを備えた、RS150型 (Haake) のレオメーターを用いてレオロジーにより調べた。ペルティエ効果温度調節システムは、測定中、20℃の温度にサンプルを維持することを可能にする。レオロジー特性を、流動(flow)および動的(dynamic)モードで調べた。

【0094】流量測定: 平衡において、0 P a から剪断速度 5 0 0 s $^{-1}$ に相当するストレスまで、上昇ストレスランプと低下ストレスランプとを加えて、測定を行った。 これらの測定は、0. 0 1 s $^{-1}$ および 1 0 0 s $^{-1}$ に等しい剪断速度について、研究したシステムの粘度を評価可能にする。

【0095】動的測定:線形粘弾性ドメインの限界は、 ディケード(decade)当たり5ポイントの速度で二つの限 界の間で、固定された周波数かつ対数的に分布した増大 する振幅の一連の正弦波ストレスにサンプルを曝すこと により、10⁻²および1Hzで測定した。次いで、線 形粘弾性挙動を、10から10²Hzの間の対数的に 分布した周波数の、および崩壊振幅(deformation ampli tude)が一定であり、かつ、先に調べられた線形ドメイ ンに位置づけられるような振幅の、一連の20の正弦波 ストレスにサンプルを曝すことにより調べた。これらの 測定は、線形粘弾性ドメインにおいて、1 H z における 複合係数G*および1 Hzにおける損失角δを評価可能 にする。G*およびδは、H. A. Barnes, J. F. Huttonおよ びK. Waltersによる "An introduction to rheology"、 46-54頁 (Elsevierにより1989に発行) に説明され ているように、粘弾性流体の物理特性を測定するために 用いられる粘弾性パラメーターである。係数G*は、弾 性係数G'と損失係数G''の二乗の和の平方根に等し い。損失角δのタンジェントは、比率G''/G'に等し V١.

【0096】以下の例では、使用したジブロックポリマーは、アニオン重合により調製したものである。

【0097】実施例1:3 (重量)%のポリスチレン(2000g/mol)ーポリアクリル酸ナトリウム(11500g/mol)ジブロックポリマーを含む水溶液。このジブロックポリマーでは、水溶性のイオン性

ブロック (ポリアクリル酸ナトリウム) は、ジブロックポリマーの全重量の85.2%を占めた。

【0098】この溶液を、25℃で攪拌しながら、脱塩 水中にパウダー形態の適切な量のポリマーを単に溶解す ることによって調製した。この溶液の調製は、特定の分 散プロセスを必要としない。この溶液は、透明であり、 ゲル状であった。

フローレオロジー測定:

粘度 (0.01s⁻¹) = 300Pa.s

粘度 (100 s - 1) = 0. 4 Pa. s

動的レオロジー測定:

 $G^*(1Hz) = 80Pa$

 $\delta (1 \text{ Hz}) = 7^{\circ}$.

【0099】ポリスチレン(2000g/mol)ーポリアクリル酸ナトリウム(11500g/mol)ジブロックポリマーは、低い質量濃度(3%)で水-ゲル化力を有した。この溶液は、顕著な剪断特性と顕著な弾性挙動を備えていた。このポリマーのゲル化力は、種々のバッチ間で再現性があった。

【0100】比較例1:3(重量)%のポリスチレン(5100g/mol)ーポリアクリル酸ナトリウム(5060g/mol)ジブロックポリマーを含む水溶液。このジブロックポリマーでは、水溶性のイオン性ブロック(ポリアクリル酸ナトリウム)は、ジブロックポリマーの全重量の49.8%を占めた。

【0101】この溶液を、25℃で攪拌しながら、脱塩水中にパウダー形態の適切な量のポリマーを単に溶解することによって調製した。この溶液は、濁りがあり、流動的であった。

フローレオロジー測定:

粘度 $(0.01 s^{-1}) = 0.01 Pa.s$ 粘度 $(100 s^{-1}) = 0.01 Pa.s$ 。

【0102】ポリスチレン(5100g/mol)ーポリアクリル酸ナトリウム(5060g/mol)ジプロックポリマーは、低い質量濃度(3%)で水に部分的にのみ可溶性であり、これらの濃度条件下では水-ゲル化力を有していなかった。

【0103】実施例2:1.5 (重量)%のポリスチレン(2000g/mol)ーポリアクリル酸ナトリウム(11500g/mol)ジブロックポリマーおよび1.5重量%のポリスチレン(3600g/mol)ーポリエチレンオキシド(7000g/mol)ジブロックポリマーを含む水溶液。

【0104】この溶液を、25℃で攪拌しながら、脱塩水に粉末形態の上記の量のポリマーを溶解することにより調製した。得られた溶液は、透明かつゲル状であった。

フローレオロジー測定:

粘度 (0. 01s⁻¹) = 300Pa.s 粘度 (100s⁻¹) = 0. 3Pa.s 動的レオロジー測定:

 $G^* (1 Hz) = 70 Pa$

 $\delta (1 \text{ Hz}) = 12^{\circ}$.

【0105】1.5(重量)%のポリスチレン(2000g/mol)ーポリアクリル酸ナトリウム(11500g/mol)ジブロックポリマーおよび1.5重量%のポリスチレン(3600g/mol)ーポリエチレンオキシド(7000g/mol)ジブロックポリマーの混合物は、低い質量濃度(3%)で水-ゲル化力を有した。得られた水溶液は、顕著な剪断特性と顕著な弾性挙動を備えていた。この混合物のゲル化力は、種々のバッチ間で再現性があった。

【0106】比較のために、1.5重量%のポリスチレン(3600g/mol)ーポリエチレンオキシド(7000g/mol)ジブロックポリマーを含む水溶液を、25℃で攪拌しながら、脱塩水に粉末形態の適量のポリマーを溶解することにより調製した。得られた溶液は、透明かつ流動的であった。

フローレオロジー測定:

粘度 (0.01s⁻¹) = 0.013Pa.s 粘度 (100s⁻¹) = 0.010Pa.s。

【0107】ポリスチレン (3600g/mol) ーポリエチレンオキシド (7000g/mol) ジブロックポリマーは、3重量%の濃度で水に可溶性であるが、これらの濃度条件下では水-ゲル化力はなかった。

【0108】さらに、1.5 (重量) %のポリスチレン (2000g/mol) ーポリアクリル酸ナトリウム (11500g/mol) ジブロックポリマーを含有する水溶液を、25℃で攪拌しながら、脱塩水に粉末形態の上記の量のポリマーを溶解することにより調製した。得られた溶液は、透明でありゲル状であった。

フローレオロジー測定:

粘度 (0.01 s⁻¹) = 7 Pa. s 粘度 (100 s⁻¹) = 0.03 Pa. s

動的レオロジー測定:

 $G^* (1 H z) = 1.1 Pa$

 $\delta (1 \, \text{Hz}) = 70^{\circ}$.

【0109】これらの結果は、ポリスチレン(2000 g/mol)ーポリアクリル酸ナトリウム(11500 g/mol)ジプロックポリマーとポリスチレン(3600g/mol)・ポリエチレンオキシド(7000g/mol)ジプロックポリマーの混合物が、低い質量濃度(各ポリマーともに1.5重量%)でゲル化した水溶液を得ることを可能にした。観察されたゲル化特性は、イオン性または中性のジブロックポリマーの1.5%溶液を別個に含むものよりもはるかに優れていた。これらの結果は、イオン性ジブロックポリマーA-Bと中性ジブロックポリマーA'-Bとの混合物に関する相乗的ゲル化効果を証明する。

【0110】実施例3

1 (重量) %のポリスチレン (1800g/mol) -ポリアクリル酸ナトリウム(4 2 4 5 0 g/mo 1)ジ プロックポリマーを含有する水溶液。このジブロックポ リマーでは、水溶性のイオン性ブロック(ポリアクリル 酸ナトリウム) が、ポリマーの95.9(重量)%を占 めた。この溶液を、50℃で7時間攪拌しながら、脱塩 水にパウダー形態のポリマーの適量を単純に溶解するこ とにより調製した。周囲温度で冷却した後に、透明なゲ ルが得られた。

【0111】動的モードでのレオロジー測定:これらの 測定は、以下の条件下で、コーンプレートジオメトリー 25mm/0.04radを備えたRheometrics RFS II Iレオメーターを用いて実施した:

- 線形の粘弾性条件を確かめるために、ひずみ(strain)
- -0. 01rad/sから100rad/sの範囲の周 波数。

【0112】1rad/sの周波数で測定した貯蔵およ び損失係数の値は、以下の通りであった。

G'(1 rad/s) = 250 Pa

G'' (1 rad/s) = 20 Pa.

【0113】1 (重量) %のポリスチレン (1800g /mol) ーポリアクリル酸ナトリウム(42450g /mol) ジブロックポリマーでゲル化した溶液は、損 失係数G''よりも高い貯蔵係数G'により特徴付けられ る。この実施例は、低濃度のポリマーを用いた場合で も、良好なゲルが得られることを示している。

【0114】実施例4:5 (重量) %のポリスチレン (2000g/mol) ーポリアクリル酸ナトリウム (11500g/mol) ジブロックポリマーを含有す る水溶液。このジブロックポリマーでは、水溶性のイオ ン性ブロック(ポリアクリル酸ナトリウム)が、ジブロ ックポリマーの全重量の85.2%を占めた(実施例1 のポリマー)。この溶液を、50℃で7時間攪拌しなが ら、脱塩水にパウダー形態のポリマーの適量を単純に溶

> 実施例6:抗老化漿液 (serum) ポリスチレン(2000g/mol)-ポリアクリル酸ナトリウム(11500

g/mol) ジブロックポリマー

防腐剤

アスコルビン酸

ジプロピレングリコール

脱塩水

【0120】この漿液は、防腐剤、アスコルビン酸、お よびジプロピレングリコールを含む脱塩水に、2時間攪 拌しながら、ジブロックポリマーを溶解させることによ り調製した。ポリスチレン(2000g/mol) ーポ

実施例7:身体用クリーム

ポリスチレン (2000g/mol) ーポリアクリル酸ナトリウム (11500 g/mo1) ジブロックポリマー 2.6%

解することにより調製した。周囲温度で冷却した後に、 透明なゲルが得られた。

【0115】動的モードでのレオロジー測定:これらの 測定は、以下の条件下で、コーンプレートジオメトリー 25mm/0. 04radを備えたRheometrics RFS II Iレオメーターを用いて実施した:

- -線形の粘弾性条件を確かめるために、ひずみ(strain) = 1 %.
- -0. 01 r a d/s から100 r a d/s の範囲の周

【0116】1rad/sの周波数で測定した貯蔵およ び損失係数の値は、以下の通りであった。

G' (1 r a d/s) = 2000Pa

G''(1 r a d/s) = 100 P a.

【0117】実施例5:ゲル化力に対する界面活性剤の

この実施例は、界面活性剤の存在下における、本発明に 従って用いられるポリマーのゲル化力の維持を示す。3 (重量) %のポリスチレン (2000g/mol) -ポ リアクリル酸ナトリウム(11500g/mol)ジブ ロックポリマーを含む水溶液を、25℃で攪拌しなが ち、脱塩水に粉末形態の適量のポリマーと界面活性剤を 単に溶解することにより調製した。この溶液は、透明で あり、ゲル状であった。

【0118】フローレオロジー測定:

界面活性剤なし:

粘度 (0.01 s ^{- 1}) = 300 Pa.s

粘度 (100s⁻¹) = 0. 4Pa.s

3%の非イオン性界面活性剤 (PEG-100ステアラート) を含む:

粘度 (0.01s⁻¹) = 500Pa.s

粘度 $(100 s^{-1}) = 0.5 Pa.s$

ゲル化力は、界面活性剤の存在により影響されなかっ

[0119]

2.%

0.2%

10%

5%

82.8%

リアクリル酸ナトリウム (11500g/mol) ジブ ロックポリマーは、単独で、水相を増粘にした。得られ た製剤は、魅力的な質感を備えた抗老化漿液であった。 [0121]

防腐剤

脱塩水

油相:

パーラーム(Parleam)油

シクロヘキサジメチルシロキサン

【0122】方法:水相を、2時間攪拌しながら、防腐 剤を含む脱塩水にポリマーを溶解させることにより調製 した。油相を、攪拌しながら、前記水相にゆっくりと導 入した。

【0123】ポリスチレン(2000g/mol)ーポ

0.2%

82.2%

9 %

6 %

リアクリル酸ナトリウム (11500g/mol) ジブロックポリマーは、単独で、水相をゲル化させ、全ての油相を乳化させた。身体用クリームとして用いることができる魅力的なゲル化エマルションが得られた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

テーマコード(参考)

A 6 1 K 7/40

7/42

7/50

C08F 297/02

A 6 1 K 7/40

7/42

7/50

C 0 8 F 297/02

Fターム(参考) 4C083 AC471 AC521 AC681 AC811

AC852 AD041 AD042 AD092

AD152 AD621 AD631 AD641

AD642 AD661 BB04 BB05

BB07 BB21 BB23 BB32 BB33

BB34 BB41 BB42 BB43 BB44

BB45 BB46 BB47 BB48 CC01

CC02 CC05 CC11 CC14 CC19

CC23 CC28 CC31 CC33 CC38

 ${\tt CC39\ DD23\ DD27\ DD31\ DD32}$

DD33 DD34 EE01 EE06 EE07

EE11 EE12 EE17 EE21 EE28

EE29 FF05

4J026 HA06 HA09 HA10 HA11 HA12

HA19 HA39 HB06 HB10 HB11

HB12 HB19 HB20 HD06 HD10

HD11 HD12 HD19 HD23 HE01